

SÉRIE A, N° 662.

N° D'ORDRE :
1408.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Henri PARISELLE,

Professeur au Lycée de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE D'UNE GLYCÉRINE EN C². PASSAGE A LA SÉRIE.
DU FURFURANE ET AUX ÉRYTHRITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *6 mai* 1911, devant la Commission d'Examen

MM. HALLER,

Président.

JEAN PERDUE,

Examinateur

LESPICAT,

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

Sum?

SÉRIE A, N° 662.

N° D'ORDRE :
1408.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

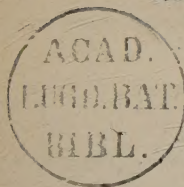
M. Henri PARISELLE,

Professeur au Lycée de Bordeaux.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE D'UNE GLYCÉRINE EN C⁴. PASSAGE A LA SÉRIE.
DU FURFURANE ET AUX ÉRYTHRITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *janv* 1911, devant la Commission d'Examen



MM. HALLER,

Président.

JEAN PERRIN,

LESPIEAU,

Examineurs.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1911

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur ..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	Gabriel BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	Jean PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiologie comparée.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints...	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	Léon BERTRAND.....	Géologie.
	Rémy PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A
MA CHÈRE JEANNE.

A LA MÉMOIRE
DE
SON PÈRE.

A

MES PARENTS.

A

MONSIEUR LESPIEAU.

Hommage affectueux et reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE D'UNE GLYCÉRINE EN C⁴.

PASSAGE A LA SÉRIE

DU

FURFURANE ET AUX ÉRYTHRITES.

INTRODUCTION.

La glycérine ordinaire a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux dont beaucoup ont abouti à des résultats extrêmement intéressants; l'étude des autres triols sera certainement aussi rémunératrice, sinon plus, et cependant on peut dire qu'à l'heure actuelle cette étude n'est pas même ébauchée.

La raison en est évidente : la glycérine ordinaire nous est fournie abondamment par l'industrie; les autres glycérines ne se rencontrent pas dans la nature; il a fallu d'abord trouver, au laboratoire, le moyen de les obtenir. Actuellement on sait en préparer, mais seulement par des procédés exigeant un travail considérable, et l'on s'explique que les savants ayant trouvé ces procédés n'aient pas poussé bien loin l'étude des corps qu'ils avaient découverts.

Wagner et ses élèves ont préparé diverses glycérines en prenant les alcools éthyléniques comme point de départ; M. Fournier a étendu ces recherches. Malheu-

reusement les alcools éthyléniques sont eux-mêmes des corps rares, et le nombre de ceux actuellement connus est très limité.

L'alcool allylique mis à part, de tous ces corps le plus intéressant, mais aussi le plus difficile à préparer, est sans contredit le butène-1-ol-4 ou allylcarbinol. C'est cet alcool, la glycérine correspondante et plusieurs de leurs dérivés qui vont être étudiés dans ce travail. J'aurai ainsi apporté une légère contribution à l'étude encore très incomplète des corps en C⁴.

Au cours de mes expériences j'ai été amené à constater une grande ressemblance entre le butane-triol que j'étudiais et la glycérine ordinaire; mais ce qui sépare nettement ces deux corps c'est la propriété que possède le premier de donner naissance, par soudure des deux extrémités de sa molécule, à des dérivés en chaîne fermée; ceux-ci appartiennent à la série du furfurane; on retrouve ici une propriété déjà maintes fois constatée, la facilité des fermentures de chaîne en γ .

D'autre part j'ai pu passer du butane-triol aux deux butanetétrols, c'est-à-dire à l'érythrite naturelle et à l'érythrite racémique découverte par M. Griner.

Dans la première Partie de ce travail, j'indiquerai une préparation de l'allylcarbinol qui m'a donné des rendements satisfaisants et j'étudierai les principaux éthers de ce corps.

La deuxième Partie comprendra l'étude de la glycérine correspondante ou butanetriol-1.2.4 et de ses éthers.

Dans une troisième Partie, je décrirai les anhydrides internes de cette glycérine en insistant particulièrement sur ceux qui m'ont conduit aux dérivés du furfurane.

Enfin, dans la quatrième Partie, j'exposerai comment on peut passer du butanetriol à l'érythrite.

PREMIÈRE PARTIE.

BUTÈNE-1-OL-4 ET DÉRIVÉS.

Cette Partie du travail sera divisée en quatre :

Chapitre I. — Préparation et propriétés du butène-1-ol-4. Dérivés d'addition.

Chapitre II. — Éthers sels. Acétine et éther bromhydrique. Synthèse de l'érythrène.

Chapitre III. — Éthers-oxydes mixtes.

Chapitre IV. — Étude de la fixation de l'acide bromhydrique et de l'acide hypochloreux sur la liaison allylique.

CHAPITRE I.

Buténol $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2\text{OH}$.

Le butène-1-ol-4 ou allylcarbinol fut entrevu pour la première fois en 1892 par Demjanoff ⁽¹⁾. Il le trouva comme produit accessoire en décomposant par la chaleur l'azotite de tétraméthylènediamine.

Plus tard, en 1894, Wagner ⁽²⁾ l'obtint à partir du trioxyméthylène. On lui doit les résultats connus jusqu'à présent. Le mode opératoire qu'il a indiqué est le suivant : on laisse en contact, pendant plusieurs mois, de l'iodure d'allyle et du trioxyméthylène. Le mélange bien refroidi est ensuite agité avec du zinc granulé qu'on ajoute peu à peu. En partant de 4^{kg} à 5^{kg} d'iodure d'allyle, Wagner a obtenu ainsi 120^g d'allylcarbinol

⁽¹⁾ DEMJANOFF, *J. Ph. Ch. russe*, t. V, p. 346-355.

⁽²⁾ WAGNER, *Ber. der. deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII, p. 2437.

pur, ce qui représente un rendement de l'ordre de 5 pour 100.

En 1908, M. Carré ⁽¹⁾ a repris la préparation de ce corps en utilisant le procédé indiqué par M. Blaise pour les condensations au zinc. Le rendement n'a pas été amélioré.

Je suis arrivé à des résultats qui, quoique moyens, sont beaucoup plus satisfaisants que les précédents, en opérant de la manière suivante :

Dans un matras on introduit 24^g de magnésium tourné très finement, 30^g de trioxyméthylène et de l'éther anhydre. Puis on y fait tomber goutte à goutte 120^g de bromure d'allyle en solution étherée. Pour amorcer la réaction, il suffit de chauffer le matras. Pendant toute la durée de l'opération, il est bon d'agiter très fréquemment pour augmenter l'action du trioxyméthylène. Le bromure versé, on continue à chauffer 4 ou 5 heures au bain-marie. Les produits de la réaction sont versés dans une assez faible quantité d'eau glacée; on ajoute de l'acide sulfurique pour dissoudre la magnésie, on décante et l'on extrait la couche aqueuse à l'éther.

Lès deux solutions étherées sont réunies et séchées sur du carbonate de potassium. Le tout est distillé et fractionné de la façon suivante :

1° On recueille tout ce qui passe à la température du bain-marie : c'est un mélange d'éther et de biallyle; j'ai caractérisé ce dernier en le transformant en tétra-bromure fusible à 63°;

2° Une fraction passe de 95° à 120°;

3° En continuant à chauffer le thermomètre monte assez rapidement vers 170° et l'on recueille ainsi une fraction passant de 170° à 180°.

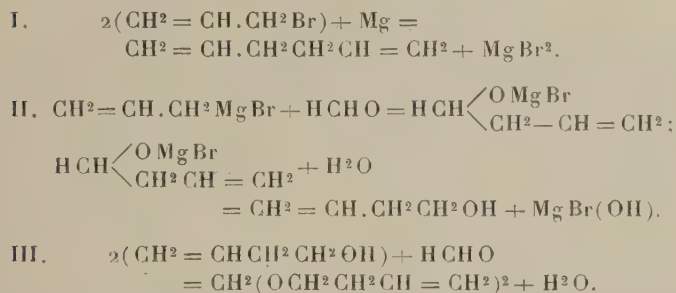
(1) CARRÉ, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1283.

Seule l'étude des deux dernières fractions rentre dans le cadre de ce travail.

La deuxième portion renferme le butène-1-ol-4, elle correspond à la réaction normale.

De la troisième fraction j'ai pu retirer un produit secondaire que j'ai reconnu être le formal du butène-1-ol-4. Il résulte de l'action du trioxyméthylène sur cet alcool. Il sera étudié avec ses éthers.

Les formules suivantes permettent de synthétiser la réaction complexe qui se produit :



EXTRACTION DU BUTÈNE-1-OL-4. — La deuxième fraction est placée sur du carbonate de potassium qui absorbe l'eau mélangée à l'alcool.

La présence de cette eau explique l'abaissement notable constaté pour le point d'ébullition de l'alcool. Les dernières traces d'eau sont enlevées par la baryte anhydre.

J'ai obtenu ainsi un liquide distillant de 113° à 114° sous pression normale : c'est le butène-1-ol-4. Une cryoscopie et une analyse m'ont montré que le corps auquel je suis arrivé est pur et bien exempt d'eau.

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39°
Matière dissoute.....	0°, 684
Abaissement.....	0°, 98

	Trouvé.	Calculé.
M.....	70	72

Analyse. — 0^g, 1985 donnent 0^g, 2006 H²O et 0^g, 4832 CO².

D'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ O.
H.....	11,23	11,11
C.....	66,43	66,66

Cet alcool, déjà décrit par Demjanoff et Wagner, est un liquide dont l'odeur n'est pas désagréable mais qui irrite les muqueuses. Il se dissout dans l'eau, mais ne lui est pas miscible en toutes proportions.

J'ai pris son indice de réfraction et sa densité à la température du laboratoire pour obtenir sa réfraction moléculaire en appliquant la formule de Lorenz

$$N_D^{17} = 1,421$$

(indice pour la raie jaune du sodium à 17°). Cet indice a été déterminé avec le réfractomètre de Abbe. C'est celui qui m'a servi dans la plupart de mes expériences.

$$D_{17} = 0,848$$

(densité prise par rapport à l'eau à 0°).

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{D} = 21,53.$$

R_m calculé: 21,60, d'après les réfractions atomiques, données par Brühl.

Rendement de l'opération. — Dans les nombreuses préparations que j'ai faites le rendement est toujours resté compris entre 18 et 25 pour 100. Seule une opération m'a donné 35^g de butène-1-ol-4 pur, la quantité

théorique étant 100%. Voici du reste quelques nombres relatifs à une opération moyenne :

Parti de 240^g de bromure d'allyle j'ai obtenu 42^g d'alcool brut, soit un rendement de 29 pour 100. Après rectification sur la baryte le rendement en alcool pur s'est abaissé à 19 pour 100. Dans cette même opération j'avais eu 32^g de biallyle, c'est-à-dire 39 pour 100 de la quantité qui correspondrait à la transformation totale du bromure. Il restait donc 32 pour 100 pour la portion de queue.

DÉRIVÉS D'ADDITION ET DE SUBSTITUTION DU BUTÈNE-OL-4.—1° *Dibromo-1.2-butanol-4*: $\text{CH}^2\text{BrCHBrCH}^2\text{CH}^2\text{OH}$. — Le butène-1-ol-4 fixe énergiquement le brome. L'alcool étant étendu de chloroforme et refroidi à 0° on ajoute goutte à goutte le brome jusqu'à coloration rose persistante. Cette dernière est obtenue quand on a versé une molécule de brome dans une molécule d'alcool. La solution chloroformique est lavée à l'eau carbonatée, puis à l'eau et séchée sur du sulfate de soude. Après rectification on obtient un liquide bouillant à 112°-114° sous 11^{mm}. C'est le dibromo-1-2-butanol-4.

Wagner avait indiqué comme point d'ébullition 131°-141° sous 16^{mm}. Je donnerai dans la deuxième Partie de ce travail les raisons qui me portent à croire que ces nombres sont erronés et j'étudierai alors les propriétés de ce bromure.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 2759
Bromure d'argent.....	0 ^g , 4488

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ OBr ² .
Brome.....	69,25	68,96

2° *Bromo-2-butène-1-ol-4* : $\text{CH}^2 = \text{CHBrCH}^2\text{CH}^2\text{OH}$.

— Ce dérivé de substitution du butène-1-ol-4 est un liquide bouillant à 69°-72° sous 11 mm. Nous l'avons préparé, M. Lespieau et moi ⁽¹⁾, par saponification de son acétine qui sera mentionnée plus loin.

C'est à partir de cet alcool bromé que nous avons préparé le butène-1-ol-4 ou propargylcarbinol



CHAPITRE II.

Éthers-sels du butène-1-ol-4.

ÉTHER BROMHYDRIQUE OU BROMO : 4-BUTÈNE-1-2-
 $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$. — Pour obtenir ce corps j'ai essayé les nombreux procédés indiqués pour la préparation du bromure d'allyle à partir de l'alcool allylique :

1° Arrivée d'un courant d'acide bromhydrique gazeux dans du butène-1-ol-4 refroidi à 0° jusqu'à saturation;

2° Agitation de l'alcool avec 4 à 5 fois son volume d'une solution d'acide bromhydrique saturée à 0° (procédé indiqué par M. Charon dans sa thèse);

3° Addition de tribromure de phosphore arrivant goutte à goutte sur l'alcool.

Dans toutes ces préparations j'ai obtenu de mauvais rendements en bromobutène et une forte proportion de 1.3-bromobutane $\text{CH}^3\text{CHBrCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$ provenant de la fixation de l'acide bromhydrique sur la double liaison. J'ai pu néanmoins étudier ce corps.

Le bromobutène est un liquide bouillant à 97°-99° sous la pression ordinaire.

(1) LESPIEAU et PARISELLE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1036.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 236
Bromure d'argent.....	0 ^g , 33

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁷ Br.
Brome.....	59,32	59,76

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^g	
Matière dissoute.....	0 ^g , 811	
Abaissement.....	0°, 58	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	139	135

Constantes physiques.

$$n_D^{17} = 1,465;$$

$$d_0 = 1,355;$$

$$d_{17} = 1,33.$$

	Trouvé.	Calculé.
Réfraction moléculaire....	28,06	27,99

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1^o *Dérivés d'addition.* — Ce bromure fixe le brome en donnant le tribromobutane CH²BrCHBrCH²CH²Br liquide bouillant à 112° sous 12^{mm} et qui sera étudié dans la deuxième Partie.

Le bromobutène fixe également l'acide bromhydrique pour donner le 2.4-bromobutane CH³CH²BrCH²CH²Br. Nous avons vu que ce corps est obtenu comme produit secondaire dans les différentes préparations. Nous y reviendrons dans le quatrième Chapitre.

2^o *Dérivés de substitution.* — 2.4-dibromobutène-1 : CH² = CHBrCH²CH²Br.

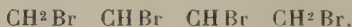
C'est un liquide qui bout à 57°-60° sous 14^{mm}. Nous

l'avons obtenu, M. Lespieau et moi, par action ménagée de la potasse sur le tribromobutane-1.2.4.

3^o *Action de la potasse sur le bromobutène.* — Cette action a été mise en jeu de la façon suivante : 3^g de bromure ont été placés dans un petit ballon avec 1^g,5 de potasse finement concassée, quantités correspondant à 1^{mol} de potasse pour 1^{mol} de bromure. Le ballon était surmonté d'un réfrigérant qui communiquait avec un laveur contenant une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone.

On a chauffé alors de façon à amener l'ébullition du bromure. Celui-ci est difficilement attaqué par la potasse; au début de l'opération on n'aperçoit aucune modification, mais, à la longue, le liquide noircit et l'on constate alors un dégagement gazeux dans le barboteur. (On chassait les gaz de l'appareil en y insufflant un courant d'air.)

La solution dans le tétrachlorure de carbone, lavée puis séchée sur du chlorure de calcium, laisse déposer par évaporation de jolies aiguilles blanches de tétrabromobutane fusibles à 117^o–118^o, de formule



Ce qui montre que la potasse attaque le bromobutène avec formation de butadiène-1.3 ou érythrène



ÉTHER ACÉTIQUE : $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{CH}^2\text{CO}^2\text{CH}^3$. — Cet éther avait déjà été préparé par Wagner. Je l'ai obtenu avec de très bons rendements en chauffant de l'allylcarbinol avec un excès d'anhydride acétique; après quoi je lavais à l'eau, puis à l'eau alcaline.

La couche qui surnage, desséchée sur du chlorure de

calcium, m'a donné un liquide bouillant à 125°. C'est la température indiquée par Wagner.

Aussi, pour identifier ce corps me suis-je contenté d'une cryoscopie et d'une mesure de réfraction moléculaire :

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵	
Matière employée.....	0 ⁵ ,91	
Abaissement.....	0 ⁰ ,81	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ⁶ H ¹⁰ O ² .
M.....	112	114

Constantes physiques.

$$d_0 = 0,93;$$

$$d_{15} = 0,918;$$

$$n_D^{15} = 1,411.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	30,84	31,01

Dérivés d'addition. — Cette acétine fixe le brome énergiquement en donnant le bromure



liquide bouillant à 135° sous 16^{mm}. Wagner indique comme point d'ébullition 143°-144° sous 23^{mm};

$$d_{18} = 1,73;$$

$$n_D^{18} = 1,508.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	47,21	47,25

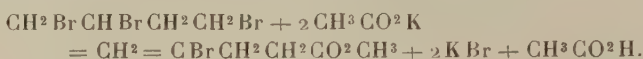
Dérivés de substitution. — Acétine monobromée :
CH² = CBrCH²CH²CO²CH³.

Nous l'avions préparée, avec M. Lespieau, en faisant agir l'acétate de potassium sur le dibromo-2.4-butène-1.2

déjà mentionné. Le tout dilué dans l'anhydride acétique est porté à 125° pendant 6 heures.

On obtient ainsi un liquide distillant à 75°-78° sous 15mm. Saponifié il donne le bromo-2-butène-1-ol-4.

J'ai obtenu depuis cette même acétine monobromée en même temps que la triacétine du butanetriol en traitant le tribromobutane par l'acétate de potassium. La réaction qui explique sa présence est la suivante :



FORMAL DU BUTÈNE-1-OL-4 : $\text{CH}^2(\text{OCH}^2\text{CH}^2\text{CH}=\text{CH}^2)^2$.
— C'est le produit secondaire obtenu dans la préparation du butène-1-ol-4 et retiré de la troisième fraction.

On peut placer son étude entre celle des éthers-sels et celle des éthers-oxydes.

Une cryoscopie et une analyse m'ont fixé sur la composition du corps obtenu :

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39°	
Matière employée.....	0 ^g , 8381	
Abaissement.....	0°, 52	
	Trouvé.	Calculé
M.....	160	150

Analyse. — 0^g, 273 donnent 0^g, 25 H²O et 0^g, 692 CO².

D'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁹ H ¹⁶ O ² .
C.....	10,15	10,2
H.....	69	69,23

Constantes physiques.

Point d'ébullition..... 175°-177°

$$d_0 = 0,897;$$

$$d_{14} = 0,88;$$

$$n_D^{14} = 1,4333.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	46,1	46,3

Ce corps, qui se présente sous la forme d'un liquide incolore, fixe énergiquement le brome dans la proportion de deux molécules de brome pour une de formal.

CHAPITRE III.

Éthers-oxydes du butène-1-ol-4.

Ces dérivés, faciles à préparer en assez grande quantité, ont servi de matière première pour l'obtention de tous les corps qu'il nous reste à étudier.

1° ÉTHER MÉTHYLIQUE : $\text{CH}^2 = \text{CHCH}^2\text{CH}^2\text{OCH}^3$. — C'est M. Lespieau ⁽¹⁾ qui a indiqué le premier la préparation de ce dérivé, sans toutefois chercher à l'isoler à l'état de pureté complète.

Préparation. — Sur 12^g de magnésium baigné d'éther sec on fait tomber 6^g de bromure d'allyle; quand l'action du bromure s'est ralentie on ajoute 4^g d'éther chlorométhylique, puis 6^g de bromure, etc.; on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait introduit 60^g de bromure et 40^g d'éther chlorométhylique.

Le dérivé magnésien est ensuite décomposé par l'eau et l'on distille au bain-marie, puis à feu nu. Ce qui passe est un mélange d'éther, de biallyle et d'éther méthylique non saturé.

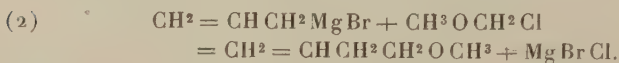
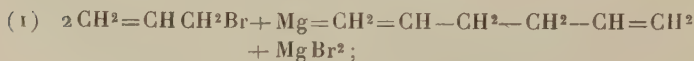
M. Lespieau indique 4^g,5 de biallyle et 14^g d'éther, ce qui représente un rendement de 32 pour 100 en éther non saturé et 23 pour 100 en biallyle.

Il reste à la surface de l'eau une couche liquide assez

(1) LESPIEAU, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1161.

importante qui n'a pas été étudiée, mais qui est probablement un mélange de carbures supérieurs et de formal.

La réaction peut se formuler ainsi :



M. Lespieau a constaté qu'il était à peu près impossible de séparer complètement le biallyle qui bout à 59° de l'éther méthylique. Il a isolé une fraction bouillant de 66° à 69°, qui était encore un mélange. Pour avoir des produits définis il a trouvé préférable d'utiliser les produits d'addition bromés. Il obtient ainsi deux corps : le dibromure de l'éther $\text{CH}^2 \text{Br} \text{CHBr} \text{CH}^2 \text{CH}^2 \text{OCH}^3$ qui bout à 101°-102° sous 25^{mm} et le tétrabromure de biallyle fondant à 60°.

Cette préparation étant à la base de tout mon travail, je l'ai étudiée d'assez près et j'ai pu élever très notablement les rendements. Les modifications essentielles que j'ai apportées à la préparation indiquée par M. Lespieau sont les suivantes :

Les deux corps : bromure d'allyle et éther chlorométhylique, sont encore versés par petites portions et alternativement, mais de façon très lente pour que la réaction ne soit pas trop vive.

De plus, il faut agiter très souvent le matras. Enfin, l'opération terminée, le tout doit être chauffé au bain-marie pendant 5 à 6 heures.

Une opération où j'utilisais 320^g de bromure d'allyle et qui se faisait dans trois matras a duré 7 heures; après quoi je chauffais au bain-marie.

J'ai obtenu, après avoir saturé de brome les solutions éthérées, 390^g du bromure de l'éther méthylique et 160^g de tétrabromure de biallyle, ce qui représente pour

l'éther méthylique un rendement de 60 pour 100 au lieu de 33 et pour le biallyle un rendement de 30 pour 100.

Le résidu qui reste à la surface de l'eau après la décomposition du magnésien était en quantité assez faible.

Étude du dérivé bromé. — Éther méthylique du dibromo-1.2-butanol-4 : $\text{CH}^2\text{BrCHBrCH}^2\text{CH}^2\text{OCH}^3$.

Ce dérivé a déjà été décrit par M. Lespieau. Voici les constantes physiques que j'ai déterminées :

Point d'ébullition 96° sous 16^{mm}

$$d_0 = 1,817;$$

$$n_D^{20} = 1,5158.$$

	Calculé.	Trouvé.
R _m	42,3	42,25

C'est à partir de ce dérivé bromé que j'ai pu isoler l'éther méthylique du butène-1-ol-4.

J'ai traité le dibromure obtenu par la poudre de zinc en présence d'alcool. Il suffit de chauffer légèrement pour amorcer la réaction. Celle-ci calmée, j'ai repris par l'eau toute la masse, puis j'ai desséché sur du chlorure de calcium et distillé la couche surnageante. J'ai obtenu ainsi un liquide bouillant à 68°-69° sous pression ordinaire dont les constantes physiques sont les suivantes :

$$d_0 = 0,817;$$

$$d_{20} = 0,8;$$

$$n_D^{20} = 1,398.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	25,95	26,3

Les rendements sont assez médiocres, une partie de cet oxyde étant retenue par l'eau alcoolisée.

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^e	
Matière employée.....	0 ^e ,411	
Abaissement.....	0 ^e ,49	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	84	86

Analyse. — Elle est très délicate, le produit étant très volatil; aussi vais-je indiquer la façon dont j'ai dû conduire cette analyse, façon qui d'ailleurs m'a servi plusieurs fois avec succès dans le cours de ce travail.

On a une colonne d'oxyde de 80^{cm} dans un tube de 1^m,20. La colonne étant au rouge on introduit, dans la partie froide du tube, le corps placé dans une ampoule effilée, et l'on fait passer un courant d'air sec et privé de gaz carbonique. Une opération faite en tube fermé m'a donné une explosion.

0^e,1583 ont donné 0^e,4033 CO² et 0^e,162 H²O; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	11,40	11,62
H.....	69,60	69,76

J'ai pu obtenir ce même oxyde en quantité plus massive mais à l'état moins pur en soumettant à la distillation fractionnée avec un grand tube Le Bel le mélange d'éther et de biallyle. La portion bouillant à point fixe (68°) présente le même indice que précédemment, mais une densité un peu supérieure.

2° ÉTHER ÉTHYLIQUE. — En remplaçant, dans la préparation précédente, due à M. Lespieau, l'éther chlorométhylque par l'oxyde d'éthyleméthyle chloré : C²H⁵OCH²Cl, j'ai pu isoler directement, par distillation fractionnée, l'éther éthylique CH²=CHCH²CH²OC²H⁵.

Les constantes physiques de ce corps sont les suivantes :

Point d'ébullition 90°

$$d_0 = 0,813;$$

$$n_D^{17} = 1,396.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	30,48	30,80

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵
Matière employée	0 ⁵ ,738
Abaissement.....	0 ⁰ ,73

	Trouvé.	Calculé.
M.....	100	100

Analyse. — 0⁵,2261 ont donné 0⁵,6918 CO² et 0⁵,2503 H²O,

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	83,47	84
H.....	12,30	12

Propriétés. — Cet éther fixe énergiquement le brome en donnant le dérivé : CH²BrCHBrCH²CH²OC²H⁵, liquide bouillant à 98° sous 12^{mm} et pour lequel on a

$$d_0 = 1,662;$$

$$d_{20} = 1,614;$$

$$n_D^{20} = 1,498.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	47,22	47,1

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵
Matière employée.....	1 ⁵ ,022
Abaissement	0 ⁰ ,39

	Trouvé.	Calculé.
M _m	262	260

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 2313
Bromure d'argent	0 ^g , 6707

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ¹² O Br ² .
Brome.....	61,69	61,54

CHAPITRE IV.

Étude de la fixation de l'acide bromhydrique
et de l'acide hypochloreux sur la liaison allylique.

Pour étudier le mode de fixation de ces deux corps je me suis adressé au dérivé du butène-1-ol-4 le plus facile à obtenir, c'est-à-dire à son éther éthylique qui vient d'être décrit.

1^o ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE. — L'éther éthylique non saturé, placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, a été traité pendant 12 heures par un courant d'acide bromhydrique, la température étant élevée progressivement de 100° à 120°.

Le liquide lavé successivement à l'eau, à l'eau alcaline, puis à l'eau et séché, a donné presque uniquement un liquide passant à 64° sous 13^{mm} : c'est le dibromo-2.4-butane CH³CH²BrCH²CH²Br avec lequel Demjanoff ⁽¹⁾ a fait le méthyltriméthylène.

Cette préparation me semble l'une des plus pratiques de celles indiquées jusqu'ici pour obtenir ce dibromure. C'est d'ailleurs ce même corps que j'avais déjà obtenu comme produit secondaire dans la préparation du bromobutène.

⁽¹⁾ DEMJANOFF, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVIII p. 21.

Voici ses constantes physiques :

$$d_{20} = 1,80;$$

$$n_D^{20} = 1,507.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	35,5	35,2

Dosage du brome. — Il a été fait avec des liqueurs titrées d'azotate d'argent et de sulfocyanure de potassium

Matière employée.....	0 ^g ,4388
Azotate d'argent (0 = 0,158)....	25 ^{cm} ³ ,47

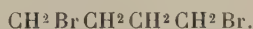
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ Br ² .
Brome.....	73,33	74,07

En résumé, dans les deux réactions dont il vient d'être question, l'acide bromhydrique s'est fixé de la même façon sur la liaison allylique, donnant ainsi presque uniquement le 2.4-dibromobutane



Je n'ai jamais constaté la formation de bromure de tétraméthylène



Ces résultats généralisés conduisent à la règle suivante :

Dans l'addition d'acide bromhydrique aux corps en C⁴ présentant une liaison allylique le brome se fixe sur le carbone secondaire.

2° FIXATION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX. — J'ai fait réagir l'acide hypochloreux sur l'éther éthylique du butène-1-ol-4 pour obtenir l'épiéthylène du butanetriol; il m'a semblé aussi intéressant d'étudier, dans ce cas, le mode de fixation de cet acide sur la liaison allylique,

les avis étant partagés à ce sujet. En particulier, des discussions avaient éclaté entre MM. Markovnikoff et Henry ⁽¹⁾ à propos de la fixation de l'acide hypochloreux sur le propylène. Markovnikoff prétendait que le chlore se fixait sur le carbone primaire; pour M. Henry cette place devait être attribuée à l'oxhydrile.

Dans une communication faite en 1905, M. Henry ⁽²⁾ admet qu'il se forme à la fois un alcool primaire et un alcool secondaire avec prédominance du premier. De même dans le cas de l'alcool allylique, il démontre qu'il se fait surtout la monochlorhydrine symétrique.

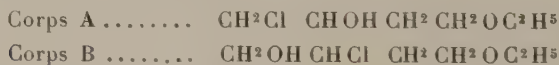
Dans le cas que j'ai étudié je suis arrivé à des conclusions opposées.

Pour la préparation de l'acide hypochloreux j'ai suivi les indications données par MM. Henry et Eltekoff ⁽³⁾ et par M. Fournier ⁽⁴⁾.

La solution d'acide hypochloreux est ajoutée peu à peu à l'éther éthylique étendu de chloroforme (l'éther sulfurique étant quelquefois vivement attaqué par l'acide hypochloreux je lui ai préféré le chloroforme).

On agite et l'on refroidit constamment le mélange. La solution chloroformique plus dense est décantée, lavée et séchée sur du sulfate de soude.

J'ai obtenu ainsi un liquide distillant à 88°-90° sous 12^{mm}. Sa composition répond bien à une addition pure et simple d'acide hypochloreux : il ne peut donc exister dans ce liquide que les isomères suivants



⁽¹⁾ MARKOVNIKOFF et HENRY, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXVI, p. 23.

⁽²⁾ HENRY, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 1070.

⁽³⁾ ELTEKOFF, *Bull. Soc. chim.*, t. XIV, p. 1189.

⁽⁴⁾ FOURNIER, *Thèse*, p. 20.

J'ai pu constater que le corps B ne s'y trouve qu'en proportion très faible.

Voici les constantes physiques et les analyses relatives à cette chlorhydrine :

$$d_0 = 1,1138;$$

$$n_D^{15} = 1,45.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	37,9	37,87

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ²
Matière employée.....	0 ⁶ ,962
Abaissement.....	0 ⁰ ,64

	Trouvé.	Calculé.
M.....	150	152,5

Analyse de chlore.

Matière employée.....	0 ² ,2588
Azotate d'argent (0 = 0,0955) ..	18 ^{cm} 3

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹³ O ² Cl.
Chlore	23,58	23,28

Étude des proportions relatives de A et B. — Le liquide obtenu précédemment et porté à la température de 110⁰ a été traité pendant 2 jours par un courant d'acide bromhydrique. Dans ces conditions A devait donner la chlorobromhydrine suivante :



la fonction alcool secondaire n'étant pas éthérifiée. Dans le cas du corps B, au contraire, la fonction alcool primaire devait être attaquée avec formation du corps B'



Or, après le traitement par l'acide bromhydrique, le liquide, lavé, séché et distillé, est passé tout entier entre 100° et 106° sous 13^{mm} .

Pour avoir une indication sur ce liquide brut, je l'ai cryoscopé :

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g	
Matière employée.....	0 ^g ,977	
Abaissement.....	0 ^o ,50	
	Calculé	Calculé
	pour	pour
Trouvé.	$\text{C}^4\text{H}^8\text{O Br Cl.}$	$\text{C}^4\text{H}^7\text{Br}^2\text{Cl.}$
M..... 195	187,5	250,5 •

Cette cryoscopie montre la prédominance du corps A'.

J'ai soumis le liquide à une distillation fractionnée, ce qui m'a amené à en faire deux portions : la première, assez faible, correspondant à ce qui passe entre 100° et 103° sous 13^{mm} , m'a donné à l'analyse les nombres suivants :

Dosage d'halogènes.

Matière employée.....	0 ^g ,3195
Chlorure et bromure d'argent ...	0 ^g ,59

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé
		pour A'.
Chlore....	19,75	18,98
Brome.....	44,5	42,78

La deuxième fraction, de beaucoup la plus importante, passe de 103° à 105° sous 13^{mm} :

Dosage d'halogènes.

Matière employée.....	0 ^g ,2785
Chlorure et bromure d'argent...	0 ^g ,492

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour A'.
Chlore.....	18,91	18,98
Brome	44,62	42,78

Cette analyse montre que le liquide constituant la deuxième portion n'est autre que la chlorobromhydrine



L'action de la potasse sur ce corps, qui sera étudiée dans la deuxième Partie, en donnera de nouvelles preuves.

De tous ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

Le liquide brut obtenu en traitant la chlorhydrine par l'acide bromhydrique contient presque exclusivement le corps A'. La portion de tête accusant à l'analyse un excès d'halogène, il faut admettre qu'il s'est fait également le corps B' mais en faible quantité.

En résumé, dans l'action de l'acide hypochloreux sur l'éther éthylique du butène-1-ol-4 le chlore se fixe presque uniquement sur le carbone primaire.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE.

L'étude que nous venons de faire va nous permettre d'établir un parallèle entre l'alcool allylique et son homologue supérieur, le butène-1-ol-4.

Nous comparerons d'abord les propriétés chimiques des deux corps, puis nous dresserons un Tableau des constantes physiques de leurs principaux dérivés.

1^o ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE. — Avec les deux alcools, l'acide acétique, ou mieux son anhydride, donne une acétine avec de bons rendements.

2^o ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE. — Ayant

préparé de grandes quantités de bromure d'allyle par l'action du gaz bromhydrique sur l'alcool à 0° , j'ai été amené à étudier les produits secondaires obtenus dans cette réaction. J'ai ainsi isolé du bromure de triméthylène $\text{CH}^2\text{BrCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$, ainsi que du bromure de propylène $\text{CH}^3\text{CHBrCH}^2\text{Br}$, l'un et l'autre en proportions notables.

D'ailleurs, l'action directe de l'acide bromhydrique sur le bromure d'allyle avait déjà été étudiée, en particulier par Géromont ⁽¹⁾ et Erlenmeyer ⁽²⁾ qui étaient arrivés aux mêmes conclusions.

En résumé, dans l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool allylique, une forte proportion de l'alcool est éthérifiée; il se produit cependant des réactions d'addition, l'acide bromhydrique se fixant sur la liaison allylique suivant les deux modes qu'on pouvait prévoir.

Dans le cas du butène-1-ol-4 le mode d'action est très différent. Nous avons vu, en effet, que, dans l'éthérification de cet alcool par l'acide bromhydrique, le bromobutène se forme en faible quantité, le principal produit de la réaction étant le 2.4-dibromobutane $\text{CH}^3\text{CHBrCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$.

Cette étude montre donc que les réactions d'addition se produisent beaucoup plus facilement avec le butène-1-ol-4. De plus, dans le cas des corps en C^4 je n'ai jamais constaté que la présence du dérivé résultant de la fixation du brome sur le carbone secondaire.

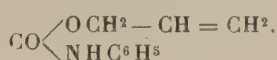
3^o ACTION DE L'ACIDE HYPOCHLOREUX. — Pour l'acide hypochloreux les conclusions auxquelles je suis arrivé, à savoir que pour les corps en C^4 le chlore se fixe surtout sur le carbone primaire, montrent que le mode

(1) GÉROMONT, *Ann. Lieb.*, t. CLVIII, p. 370.

(2) ERLÉNMEYER, *Ann. Lieb.*, t. CXCVII, p. 180.

de fixation de cet acide sur la liaison allylique dépend de la longueur de la chaîne. On sait, en effet, que pour les corps en C³ Henry a trouvé que le chlore se fixe surtout sur le carbone secondaire.

4^o ACTION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYLE. — Mon intention était d'obtenir les uréthanes cristallisées des deux alcools pour comparer leurs points de fusion. Dans la littérature chimique je n'ai pas trouvé mentionnée l'uréthane de l'alcool allylique. Cette dernière se fait très facilement en chauffant en tube scellé, au bain-marie, l'alcool et l'isocyanate de phényle dans les proportions théoriques. J'ai obtenu ainsi des cristaux fondant à 70°, correspondant à la formule



Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^a	
Matière employée.....	1 ^g , 152	
Abaissement.....	0°, 64	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	180	177

Ce mode de préparation appliqué au butène-1-ol-4 ne m'a donné qu'un sirop incristallisable. Cependant l'absence de diphénylurée montrait que l'alcool était bien exempt d'eau.

TABLEAUX COMPARATIFS DES CONSTANTES PHYSIQUES.

— Je crois utile et intéressant de comparer, au point de vue des constantes physiques, non seulement l'alcool allylique et le butène-1-ol-4, mais encore l'alcool crotonique, son isomère, et les alcools saturés correspondants.

Les nombres relatifs à l'alcool crotonique et à ses dérivés sont ceux que M. Charon indique dans sa thèse (1898).

1° *Tableau des points d'ébullition* (sous pression normale).

	Propy- lique.	Ally- lique.	Buty- lique.	Croto- nique.	Butène 1-ol-4.
Alcool	97,5	96°,5	117	117-118	113°-114°
Éther bromhydrique.	71	70°-71°	100	102-103	97°-99°
Éther acétique	102	103°	125	128-129	125°
Éther méthylque	39	46°	70	79°	68°-69°
Éther éthylique	63,6	64°	91°,7	90°	90°

Remarque I. — Si l'on excepte l'éther méthylque, on voit que l'alcool allylique et ses dérivés ont, à un degré près, le même point d'ébullition que leurs correspondants saturés.

Cette même règle s'applique sans exception à l'alcool butylique et au butène-1-ol-4.

Remarque II. — Pour les deux alcools éthyléniques en C⁴ et pour leurs éthers-sels la différence des points d'ébullition est constante et égale à 4°.

Remarque III. — Les points d'ébullition des éthers méthylques des alcools crotonique et allylique semblent anormaux.

2° *Tableau des densités à 0°.*

	Propy- lique.	Ally- lique.	Buty- lique.	Croto- nique.	Butène 1-ol-4.
Alcool	0,82	0,85	0,824	0,872	0,863
Éther bromhydrique.	1,388	1,461	1,305	1,312	1,35
Éther acétique	0,909	0,937	0,9	0,933	0,932
Éther méthylque	0,747	0,78	0,765	0,80	0,817
Éther éthylique	0,754	»	0,769	0,82	0,813

Remarque I. — En mettant à part les éthers bromhydriques, la densité des corps de la série allylique est supérieure d'environ 0,03 à celle des correspondants

saturés. Pour le butène-1-ol-4 cette différence est d'environ 0,04 et la remarque s'applique sans restriction.

Remarque II. — Le butène-1-ol-4 et ses dérivés ont sensiblement la même densité que leurs isomères.

3° *Tableau des indices de réfraction pour la raie D à 25°.*

	Allylique.	Butène-1-ol-4.
Alcool.....	1,41	1,418
Éther bromhydrique.	1,463	1,464
Éther acétique.....	1,406	1,407

Remarque I. — Pour les éthers l'indice croît de 0,001 quand on passe de l'alcool allylique à son homologue supérieur.

Remarque II. — Pour le butène-1-ol-4 l'indice de l'acétine est inférieur de 0,011 à celui de l'alcool. M. Fourrier, dans le premier appendice de sa thèse, indique une différence constante de 0,012 pour quatre alcools éthyléniques qu'il a étudiés. L'alcool allylique est le seul pour lequel l'écart est notablement différent.

DEUXIÈME PARTIE.

BUTANETRIOL-1.2.4 ET DÉRIVÉS

Nous étudierons successivement :

Chapitre I. — Tribromhydrine et triacétine.

Chapitre II. — Butanetriol. Méthylène et éthyline.

Chapitre III. — Dibromhydrine et éthers-sels mixtes.

CHAPITRE I.

Tribromhydrine et triacétine.

1° TRIBROMOBUTANE-1.2.4 : $\text{CH}^2\text{BrCHBrCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$.

— Ce corps a été obtenu pour la première fois par M. Lespieau et moi ⁽¹⁾.

Nous sommes partis du bromure de l'éther méthylique du butène-1-ol-4



Ce corps chauffé à 110° est traité par un courant d'acide bromhydrique pendant plusieurs heures. Si l'on recueille les gaz dans de l'eau glacée on constate la formation de l'hydrate du bromure de méthyle. Il s'est produit la réaction suivante :



On n'obtient pas ainsi une transformation totale. Pour achever la réaction on sature d'acide bromhydrique à 0° le liquide étendu de son volume d'acide acétique; puis le tout est placé dans des matras de Würtz qu'on chauffe au bain-marie pendant 12 heures. La réaction terminée on lave à l'eau; la couche inférieure décantée est encore lavée à l'eau alcaline, puis à l'eau et enfin séchée sur du chlorure de calcium.

À la deuxième rectification on obtient du tribromobutane pur qui distille à 112° sous 12^{mm}. Voici les constantes physiques que j'ai déterminées :

$$d_0 = 2,276;$$

$$d_{18} = 2,234;$$

$$n_D^{18} = 1,574.$$

(1) LESPIEAU et PARISELLE, *Comptes rendus*, t. CXLVI, p. 1035.

	Trouvé.	Calculé.
R _m	43,6	44,1

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^g
Matière employée.....	1 ^g , 56
Abaissement.....	0°, 51

	Trouvé.	Calculé.
M.....	306	295

Dosage de brome.

Matière employée.....	0 ^g , 322
Bromure d'argent.....	0 ^g , 6121

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	80,90	81,35

Ce corps peut s'obtenir facilement en quantité massive. Si l'on possède du bromure d'allyle on peut, en deux ou trois jours, transformer 1^{kg} de ce corps en un poids à peu près équivalent (1000^g à 1200^g) de bromure en C⁴.

J'avais compté partir de ce corps pour obtenir la glycérine correspondante (ou butanetriol) et passer de celle-ci à ses dérivés.

On verra dans la suite que cette idée n'a pu être suivie, les divers procédés employés n'ayant pas donné les résultats attendus; je n'ai pu obtenir par de tels moyens que des quantités de glycérine trop petites pour pouvoir servir de matière première.

1. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU TRIBROMOBUTANE. —

Action de l'eau bouillante. — Dans le but d'obtenir la glycérine, j'ai placé 300^g du bromure précédent dans un grand ballon contenant 4^l d'eau. Le tout était chauffé à 110° pendant 48 heures au moyen d'un bain de paraffine, la masse étant agitée fréquemment par un courant

d'air. Au bout de ce temps la couche inférieure a presque complètement disparu.

Le liquide refroidi est neutralisé par du carbonate de plomb, qui a l'avantage de donner un bromure très peu soluble.

Après filtration, l'eau est chassée par ébullition dans le vide. Il reste un sirop qui m'a donné à la distillation, au lieu de la glycérine attendue, un corps nouveau bouillant à 180° sous la pression ordinaire et répondant à la formule brute $C^1H^1O^2$. Ce dérivé, que nous démontrerons être un anhydride interne de la glycérine, sera étudié dans la troisième Partie.

Je tiens à signaler dès maintenant l'importance de ce dérivé que nous rencontrerons dans de nombreuses préparations. Jusqu'à ce que nous soyons fixés sur sa constitution, nous le désignerons par la lettre Γ . Ce corps est très facile à identifier car il donne un dérivé bien cristallisé avec l'isocyanate de phényle.

Le résidu assez faible de la distillation est une substance visqueuse, renfermant des matières minérales. Je n'ai rien pu en tirer, une décomposition s'étant produite à l'ébullition.

2. *Action de l'oxyde d'argent humide.* — Le tribromure mélangé à la quantité théorique d'oxyde d'argent a été chauffé à 120° pendant 6 heures. Au bout de ce temps l'oxyde s'était transformé totalement en bromure. A la distillation j'ai pu constater qu'il s'était formé le corps Γ mais avec de moins bons rendements que précédemment.

3. *Action de la potasse.* — Elle a été étudiée par M. Lespieau et moi.

Si sur une molécule de bromure on fait agir une molécule de potasse finement concassée, il se produit lorsqu'on chauffe une vive réaction. On obtient principalement

le dibromobutène $\text{CH}^2 = \text{CHBrCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$ déjà mentionné.

Si l'on fait agir de la potasse en excès il se forme un carbure acétylénique qui n'a pas été étudié. Il précipite en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal.

4. *Action de l'acétate de potasse.* — Dans un ballon on place 200^g de tribromure et 200^g d'acétate de potasse, ce qui correspond à 3^{mol} d'acétate pour une de bromure. On ajoute de l'anhydride acétique en quantité suffisante pour rendre la masse fluide. Le tout est chauffé à 125° pendant 6 heures. Après refroidissement toute la masse est reprise par l'eau. On décante la couche inférieure qui renferme les acétines et après plusieurs lavages on la dessèche sur du chlorure de calcium. Le liquide, soumis à la distillation, m'a donné les deux corps suivants :

a. Une acétine monobromée



qui a déjà été décrite et dont la présence s'explique par les propriétés alcalines de l'acétate de potasse;

b. La triacétine du butanetriol



2° TRIACÉTINE DU BUTANETRIOL. — C'est un liquide incolore bouillant à 150° sous 11^{mm} et à 158° sous 17^{mm}. Wagner (1) indique 163°-164° sous 17^{mm}. Il avait préparé ce corps par action de l'anhydride acétique sur le butanetriol dont il n'avait que de faibles quantités.

J'ai obtenu cette même triacétine par une voie très différente et j'ai retrouvé le point d'ébullition que je viens d'indiquer.

(1) WAGNER, *Berichte der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII p. 2437.

Constantes physiques.

$$d_0 = 1,152;$$

$$d_{19} = 1,13;$$

$$n_D^{19} = 1,436.$$

	Trouvé.	Calculé.
R_m	53,89	53,72

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g
Matière employée.....	0 ^g , 826
Abaissement.....	0°; 36

	Trouvé.	Calculé.
M.....	229	232

Analyse. — 0^g, 3333 ont donné 0^g, 6277 CO² et 0^g, 2094 H²O.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	6,98	6,90
C.....	51,36	51,72

C'est en saponifiant cette triacétine que j'ai obtenu la glycérine en C⁴ correspondante.

CHAPITRE II.

Butanetriol. Méthylène et éthylène.

Préparation du butanetriol. — 35^g de la triacétine précédente ont été traités au bain-marie par 65^g d'hydrate de baryte, ce qui correspond à une quantité d'hydrate un peu supérieure à la quantité théorique.

Le liquide, débarrassé par filtration de l'acétate de baryum, a été traité par un courant de gaz carbonique pour précipiter la baryte en excès.

Soumis à la distillation, ce liquide m'a donné, après

rectification le butanetriol attendu qui bout à 179° sous 13mm.

Cette glycérine avait déjà été obtenue par Wagner en faisant agir sur le butène-1-ol-4 une solution de permanganate de potassium au $\frac{1}{100}$. Le point d'ébullition qu'il indique, 190° sous 18mm, est de quelques degrés plus élevé que celui que j'ai trouvé.

J'ai voulu reprendre sa préparation en la modifiant légèrement. Voici quelques détails sur le mode opératoire que j'ai suivi.

24^g de butène-1-ol-4 sont placés dans un grand ballon de 51 avec 500^{cm}³ d'eau. On y verse goutte à goutte, par un tube à brome, une solution de 42^g de permanganate de baryum dans 31,5 d'eau; le liquide intérieur est constamment agité par un courant d'air. Pendant toute l'opération, qui a duré 12 heures, la température est restée aux environs de — 5°.

Le liquide débarrassé du bioxyde de manganèse par essorage, on chasse l'eau dans le vide jusqu'à ce qu'on ait réduit le volume à 100^{cm}³. A ce moment on ajoute 100^{cm}³ d'alcool et 11^g d'acide sulfurique pour précipiter la baryte. Avec le permanganate de potassium, on aurait obtenu de la potasse dont l'élimination est plus difficile et moins complète.

Après filtration et évaporation dans le vide, il est resté un sirop contenant encore des traces de matières minérales en dissolution.

Ce sirop s'est décomposé à l'ébullition en donnant de l'eau et un corps bouillant à 81° sous 13mm : c'est le corps Γ que j'ai caractérisé par son indice et par son uréthane.

Je n'ai donc pu passer, comme l'a fait Wagner, de l'allyl-carbinol au butanetriol, le procédé précédent m'ayant conduit à un anhydride interne de ce dernier. Ceci permet de remarquer que cette glycérine en C⁴ est assez peu stable. En effet, la présence d'eau et d'un anhydride

du butanetriol dans l'opération précédente montre que la glycérine a dû se former puis se décomposer.

Propriétés physiques du butanetriol. — C'est un liquide incolore, aussi sirupeux que la glycérine ordinaire, ayant une saveur sucrée et produisant sur la langue une sensation de chaleur. Il bout à 179° sous 13mm.

En voici quelques constantes :

$$d_0 = 1,21;$$

$$d_{20} = 1,18;$$

$$n_D^{20} = 1,47.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _m	25,07	25,07 ^m

Cryoscopie.

Acide acétique.....		39 ^g
Matière employée.....		0 ^g ,649
Abaissement.....		0 ^o ,59
	Trouvé.	Calculé.
M.....	110	106

Analyse. — 0^g207 ont donné 0^g,1728 H²O et 0^g,3285 CO².

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	9,28	9,09
C.....	43,29	43,63

Action de l'isocyanate de phényle. — Avant de distiller le sirop obtenu dans la préparation du butanetriol et dans la crainte d'une décomposition, j'en ai chauffé une partie avec de l'isocyanate de phényle en tube scellé. Après refroidissement le tout s'est pris en une masse cristalline. Le liquide renfermant encore des traces d'eau, il s'est formé un mélange de diphénylurée et de triuréthane. En faisant cristalliser dans l'alcool cette dernière se dépose sous forme de champignons et se

sépare ainsi de l'urée substituée. Les cristaux obtenus fondaient à 145°-150°. J'ai d'ailleurs préparé une uréthane beaucoup plus pure en partant du butanetriol pur. Dans ce cas il ne se forme pas de diphénylurée. Par cristallisation dans la benzine à chaud, je suis arrivé à une triuréthane se présentant sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 149°-152°.

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g	
Matière employée	1 ^g ,627	
Abaissement	0°,36	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	452.	463

Dosage de l'azote. — 0,1952 ont donné 15^{cm}³ d'azote sous 752^{mm} à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N.....	9,15	9,07

MONOMÉTHYLENE DU BUTANETRIOL



— Pour l'obtenir je suis parti du bromure de l'éther méthylique de l'allylcarbinol $\text{CH}^2\text{BrCHBrCH}^2\text{CH}^2\text{OCH}^3$ déjà étudié. Je l'ai saponifié par l'eau bouillante en suivant le mode opératoire indiqué pour le tribromobutane : 300^g de bromure ont été chauffés pendant 40 heures avec 4^l d'eau. La solution aqueuse a été évaporée dans le vide après avoir été neutralisée par du carbonate de plomb. Après m'être assuré que l'eau n'avait rien entraîné, j'ai soumis à la distillation fractionnée dans le vide le liquide sirupeux restant. Je l'ai ainsi divisé en deux fractions. La première, passant de 75° à 90° sous 15^{mm}, m'a donné après rectification un liquide distillant à 81° sous 13^{mm} que j'ai reconnu

être le corps Γ , par l'action de l'isocyanate de phényle.

La deuxième fraction, passant de 110° à 130° sous 13^{mm} , renfermait la méthylène attendue. Son point d'ébullition est 121° sous 12^{mm} . Ses principales constantes physiques sont les suivantes :

$$d_0 = 1,11;$$

$$n_D^{20} = 1,448.$$

	Trouvé.	Calculé.
R_m	30,05	29,82

Analyse. — $0^{\text{g}},2433$ ont donné $0^{\text{g}},4443$ CO_2 et $0^{\text{g}},2109$ H_2O .

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	49,59	50
H.....	9,59	10

Action de l'isocyanate de phényle. — Cette méthylène, qui en somme est un glycol, devait donner une diuréthane. En effet, en chauffant en tube scellé $1^{\text{g}},5$ de ce glycol avec 3^{g} d'isocyanate de phényle, j'ai obtenu après refroidissement une masse cristalline. Je l'ai traitée par de l'éther de pétrole pour éliminer l'excès d'isocyanate et, après cristallisation dans l'alcool, j'ai obtenu des aiguilles fusibles à 111° - 112° .

Ces cristaux constituent la diuréthane de la méthylène de formule :



Cryoscopie.

Acide acétique.....	20 ^g ,5
Matière employée.....	0 ^g ,7748
Abaissement.....	0 ^o ,42

	Trouvé.	Calculé.
M.....	350	358

Dosage de l'azote. — $0^{\text{g}},1447$ ont donné $10^{\text{cm}^3},2$ d'azote sous 758^{mm} ,5 à 21° .

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	7,90	7,82

MONOÉTHYLENE $\text{CH}^2 \text{OH CH OH CH}^2 \text{CH}^2 \text{OC}^2 \text{H}^5$. —
Sa préparation est identique à celle de la méthylène.
Il suffit de partir du bromure de l'éther éthylique du
butène-1-ol-4



Ce dernier, saponifié par l'eau bouillante, m'a donné :
1° Le corps Γ comme dans le cas précédent;
2° L'éthylène qui est un corps bouillant à 130° sous
14^{mm}. C'est un liquide sirupeux dont voici quelques
constantes physiques :

$$d_0 = 1,08;$$

$$n_D^{15} = 1,45.$$

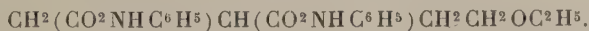
	Trouvé.	Calculé.
R _m	34	34,42

Analyse. — 0^g,305 ont donné 0^g,2808 H²O et 0^g,5998 CO².

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C	53,64	53,73
H	10,26	10,45

Action de l'isocyanate de phényle. — En opérant comme
dans le cas de la monométhylène je suis arrivé à une
diuréthane fondant à 98°-99° et de formule



Cryoscopie.

Acide acétique	$\frac{39^g}{2}$
Matière employée	1 ^g ,328
Abaissement	0°,71

	Trouvé.	Calculé.
M	369	372

Dosage de l'azote. — 0^g,2448 ont donné 16^{cm³} d'azote sous 752^{mm} à 18°.

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N.....	7,59	7,52

CHAPITRE III.

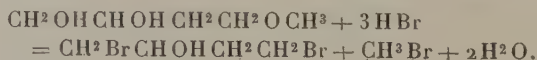
Dibromhydrines et éthers-sels mixtes.

α -DIBROMHYDRINE OU DIBROMO-1.4-BUTANOL-2.
 $\text{CH}_2\text{BrCHOHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. — Pour l'obtenir, on peut partir soit de la méthylène, soit de l'éthylène décrites précédemment. Il est cependant préférable de partir de la méthylène, la fonction éther-oxyde étant d'autant plus stable vis-à-vis des hydracides qu'il y a plus d'atomes de carbone.

Le glycol placé dans un ballon est chauffé à 115° dans un bain de paraffine. On y fait passer un courant de gaz bromhydrique jusqu'à refus. On suit la marche de la réaction en envoyant les gaz dans de l'eau glacée : on voit s'y former un hydrate de bromure de méthyle cristallisé. Quand ce dernier a cessé de se produire on prolonge encore pendant quelques heures l'action de l'acide bromhydrique.

Le liquide du ballon est devenu noirâtre; on lui fait subir plusieurs lavages dont un alcalin. Après avoir desséché sur du chlorure de calcium, on obtient à la distillation un liquide passant à 114°-115° sous 13^{mm}. C'est le dibromo-1.4-butanol-2.

Ceci montre qu'il s'est produit une déméthylation et une éthérification des fonctions alcool primaire, la fonction alcool secondaire n'ayant pas été touchée :



Voici les constantes physiques de la dibromhydrine obtenue :

$$d_0 = 2,023;$$

$$d_{20} = 1,96;$$

$$n_D^{20} = 1,544.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	37,3	37,7

Cryoscopie.

Acide acétique	39°	
Matière employée	1°, 198	
Abaissement	0°, 51	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	235	232

Dosage du brome.

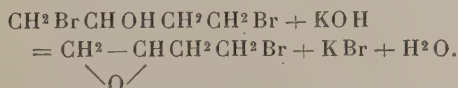
Matière employée.....	0°, 413
Azotate d'argent (θ = 0,0955) ...	35 ^{cm} °, 3

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	69	68,96

Action de la potasse. — L' α -dibromhydrine est étendue de son volume d'éther; on y projette peu à peu, en agitant constamment, de la potasse finement pulvérisée jusqu'à concurrence de 1^{mol} de potasse pour une de bromure. La masse s'échauffe, on termine l'action en chauffant quelque temps au bain-marie.

Le liquide filtré et débarrassé de l'éther m'a donné à la distillation un corps passant à 160°. Il s'est produit la réaction suivante :



Il s'est donc formé un oxyde interne analogue à l'épi-bromhydrine qui constitue un des corps importants

rencontrés au cours de ce travail; il sera étudié dans la troisième Partie.

α -CHLOROBROMHYDRINE $\text{CH}^2\text{ClCHOHCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$. — Elle a été mentionnée, dans la première Partie, comme produit de l'action de l'acide bromhydrique sur le corps provenant de la fixation de l'acide hypochloreux sur l'éther éthylique du butène-1-ol-4.

C'est un corps bouillant à 103° - 105° sous 13mm dont voici quelques constantes :

	$d_0 = 1,69;$	
	$n_D^{17} = 1,52.$	
	Trouvé.	Calculé.
R_M	34,4	34,8

La cryoscopie et le dosage d'halogènes ont été indiqués dans la première Partie.

Action de la potasse. — En opérant comme il a été indiqué dans le cas de l' α -dibromhydrine, j'ai obtenu un corps identique c'est-à-dire l'épibromhydrine ou oxy-1.2-bromobutane-4



Il bout en effet à 160° , possède les mêmes propriétés et a la même composition.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 3024
Bromure d'argent.....	0 ^g , 3743

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br	52,64	52,98

Cette réaction est une nouvelle preuve de la constitu-

tion de la chlorobromhydrine, constitution sur laquelle je me suis appuyé pour étudier le mode de fixation de l'acide hypochloreux sur la liaison allylique.

β-DIBROMHYDRINE OU DIBROMO-1.2-BUTANOL-4



— Ce corps a déjà été mentionné à propos du butène-1-ol-4 dont il dérive par fixation d'une molécule de brome. Sa préparation a été indiquée à ce moment.

Wagner (1), qui l'a obtenu le premier, indique comme point d'ébullition 131°-141° sous 16^{mm}. Il signale du reste que ce corps ne peut distiller sans se décomposer.

J'ai trouvé qu'il bouillait à 114° sous 11^{mm} sans décomposition sensible. L'écart est, comme on le voit, d'une dizaine de degrés.

Si l'on remarque que, dans le cas de la glycérine ordinaire, la tribromhydrine et les deux dibromhydrines α et β ont à 1° ou 2° près le même point d'ébullition, il semble assez naturel que pour la glycérine en C⁴ cette même loi se trouve vérifiée. C'est ce qu'on peut constater avec les nombres que j'ai donnés. D'autre part, le point d'ébullition donné par Wagner qui s'échelonne sur 10° montre que son bromure était impur; ces différentes raisons me portent à croire que ses nombres sont erronés.

Voici les constantes physiques de la β-dibromhydrine :

$$d_0 = 2,02;$$

Wagner indique 1,97, densité déterminée d'ailleurs avec le liquide non distillé provenant de l'action de 1^{mol} de brome sur une de butène-1-ol-4 :

$$\begin{aligned} d_{15} &= 1,98; \\ n_D^{15} &= 1,548. \end{aligned}$$

(1) WAGNER, *loc. cit.*

	Trouvé.	Calculé.
R _M	37,2	37,7

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ⁶
Matière employée.....	1 ⁶ ,042
Abaissement	— 0 ⁰ ,44

	Trouvé.	Calculé.
M.....	236	232

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ⁶ ,2761
Bromure d'argent.....	0 ⁶ ,45445

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	69,53	68,96

Action de l'isocyanate de phényle. — En chauffant en tube scellé des quantités équimoléculaires des deux corps, j'ai obtenu des cristaux fondant à 70⁰-71⁰ d'une uréthane de formule CH²BrCHBrCH²CH²CO²NH C⁶H⁵.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ⁶ ,171
Bromure d'argent.	0 ⁶ ,1384

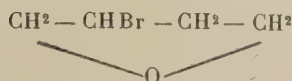
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome	44,95	45,58

L'action de l'isocyanate sur l' α -dibromhydrine ne m'a pas donné de dérivé cristallisé.

Action de la potasse. — En opérant comme dans le cas de l' α -dibromhydrine, il y a eu enlèvement d'acide bromhydrique et fermeture de chaîne en γ . On obtient un corps

de formule



qui sera étudié dans la troisième Partie.

Acétine de cette dibromhydrine



— Wagner l'a obtenu le premier par action du brome sur l'éther acétique du butène-1-ol-4.

J'ai repris cette préparation et voici les constantes physiques que j'ai déterminées :

point d'ébullition : 135° sous 16^{mm}.

Wagner indique 143°-144° sous 23^{mm}.

$$d_{18} = 1,73;$$

$$n_D^{18} = 1,508.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	47,21	47,15

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵	
Matière employée.....	1 ⁶ , 316	
Abaissement	0°, 47	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	280	274

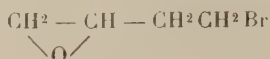
J'ai du reste isolé un corps identique comme propriétés physiques dans l'action de l'acétate de potassium sur le tribromobutane-1.2.4.

DIACÉTINE DU BUTANETRIOL

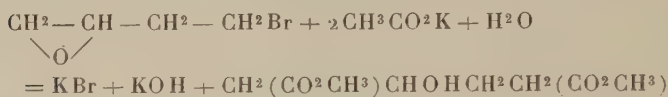


— Je l'ai obtenue en étudiant l'action de l'acétate de

potassium sur l'épibromhydrine en C⁴



déjà mentionnée. Elle se forme à côté de l'acétate du glycide en C⁴ qui sera étudié plus loin. Cette réaction secondaire peut se formuler ainsi



Une réaction analogue a déjà été signalée par Laufer ⁽¹⁾ qui a obtenu la diacétine de la glycérine ordinaire dans l'action de l'acétate d'argent sur l'épichlorhydrine.

Propriétés physiques. — Elle bout à 161-163° sous 18mm.

$$\begin{aligned} d_0 &= 1,17; \\ d_{16} &= 1,15; \\ n_D^{16} &= 1,446. \end{aligned}$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	44,06	44,14

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵	
Matière employée.....	1 ⁶ ,202	
Abaissement.....	0°,62	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	194	190

Dosage du carbone acétique. — Il a été fait en chauffant en tube scellé la diacétine étendue d'alcool avec de la baryte en excès. On élimine ensuite cet excès par un courant de gaz carbonique et l'on ajoute à la liqueur filtrée

(¹) LAUFER, *Jahresber.*, 1876, p. 343.

de l'acide sulfurique :

Matière employée.....	0 ^g , 5066
Sulfate de baryum.....	0 ^g , 6665

Soit en centièmes :

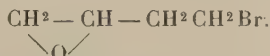
	Trouvé.	— Calculé.
Carbone acétique....	28,10	28,42

DIACÉTOBROMHYDRINE



— C'est la diacétine de l' α -monobromhydrine du butanetriol.

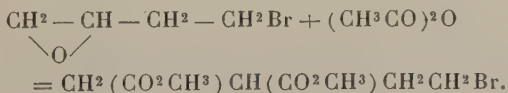
Pour l'obtenir je suis parti de l'épibromhydrine déjà signalée :



10^g de cette dernière sont dissous dans 20^g d'anhydride acétique, puis la solution, additionnée de petites quantités de chlorure de zinc, est chauffée à 125° pendant 6 heures.

Le liquide est alors lavé à l'eau, puis à l'eau alcaline. Les différentes eaux de lavage sont extraites à l'éther, puis la solution étherée finale est séchée sur du chlorure de calcium.

J'ai ainsi obtenu un liquide distillant à 140°-141° sous 13^{mm}-14^{mm}. C'est la diacétobromhydrine. La réaction qui lui a donné naissance peut se formuler de la manière suivante :



Cryoscopie.

Acide acétique,	$\frac{39^g}{2}$
Matière employée.....	0 ^g , 75
Abaissement.....	0°, 59

	Trouvé.	Caleulé pour $C^8H^{13}O^4Br$.
M.....	254	253

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 2685
Bromure d'argent	0 ^g , 2025

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Caleulé.
Brome.....	32	31,62

Propriétés. — La diacétobromhydrine est un liquide incolore ayant une légère odeur d'acétate d'éthyle

$$d_{20} = 1,44; \\ n_D^{20} = 1,473.$$

	Trouvé.	Caleulé.
R _M	49,3	50,17

J'ai cherché à saponifier ce corps pour obtenir l' α -monobromhydrine. Dans ce but la diacétobromhydrine dissoute dans l'alcool a été traitée par de la baryte hydratée. Le mélange a été chauffé plusieurs heures au bain-marie.

Le liquide, filtré et débarrassé de l'excès de baryte par un courant de gaz carbonique, je l'ai soumis à la distillation. J'ai ainsi obtenu un corps bouillant à 78°-81° sous 12^{mm}. C'est encore le corps I, comme me l'a montré l'action de l'isocyanate de phényle.

L' α -monobromhydrine du butanetriol ne peut donc exister en milieu alcalin.

CONCLUSION. — En étudiant le butanetriol et ses dérivés nous avons constaté, soit dans la préparation de ces corps, soit dans les réactions auxquelles ils donnent naissance, la formation fréquente d'anhydrides internes. Les Chapitres qui vont suivre seront consacrés à leur étude et nous renseigneront sur leur constitution.

TROISIÈME PARTIE.

ANHYDRIDES INTERNES DU BUTANETRIOL
ET DE SES DÉRIVÉS.

Cette Partie comprendra trois Chapitres :

Chapitre I. — Étude du corps Γ .

Chapitre II. — Étude de l'éther bromhydrique du corps Γ . Passage à la série du furfurane.

Chapitre III. — Éthers de l'oxy-1.2-butanol-4.

CHAPITRE I.

Étude du corps Γ .

Au cours de la deuxième Partie nous avons rencontré plusieurs fois un même corps que nous avons désigné par Γ , nous bornant à signaler sa formation, sans donner de détails sur sa nature et sans expliquer sa présence dans les réactions.

L'étude des propriétés physiques et chimiques de ce corps fera l'objet de ce Chapitre; elle nous conduira à établir sa formule de constitution; nous passerons ensuite en revue les différentes réactions dans lesquelles nous avons rencontré le corps Γ en essayant d'expliquer chaque fois son mode de formation.

Avant de commencer l'étude des propriétés du corps Γ je vais indiquer les analyses qui m'ont permis de déterminer sa formule brute, à savoir : C⁴H⁸O².

Analyse I. — 0^g,3495 ont donné 0^g,2743 H²O et 0^g,6622 CO².

Analyse II. — 0^g,3003 ont donné 0^g,2500 H²O et 0^g,5967 CO².

Soit en centièmes :

	Trouvé		Calculé pour C ⁴ H ⁸ O ² .
	Analyse I.	Analyse II.	
C	54,81	54,23	54,54
H	9,25	9,22	9,02

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^e
Matière employée	0 ^e ,684
Abaissement	0 ^e ,76

	Trouvé.	Calculé.
M.	90	88

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — 1. *Action de l'isocyanate de phényle.* — J'ai placé dans un tube 1^g,5 du corps Γ et 5^g de carbanile ce qui correspond à 1^{mol} du premier pour 1^{mol},5 du deuxième. Le tube, scellé, a été chauffé au bain-marie pendant 4 heures.

Le mélange s'est pris en une masse cristalline qui a été traitée par de l'éther de pétrole dans le but d'enlever l'excès d'isocyanate de phényle. Une solution dans l'alcool bouillant m'a donné, par refroidissement, de jolis cristaux fondant à 120°.

Ces cristaux répondent à la formule



Ceci montre que le corps Γ possède une fonction alcool et une seule puisque, chauffé avec un excès de carbanile, il m'a donné une monouréthane.

Cette réaction permet en outre de caractériser d'une façon nette et rapide le corps Γ .

Cryoscopie de l'uréthane.

Acide acétique	20 ^{cm} ³
Matière employée	0 ^e ,7976
Abaissement	0 ^e ,70

	Trouvé.	Calculé.
M.....	210	207

Dosage de l'azote. — 0^g,2225 ont donné 13^{cm}³,3 d'azote à 18° sous 760^{mm}; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N.....	6,85	6,76

2. *Action du brome.* — J'ai fait agir le brome sur le corps 1^{re} molécule à molécule, les deux corps étant dissous dans le chloroforme. A la température ordinaire le brome n'est pas décoloré. Si l'on chauffe le mélange au bain-marie, la décoloration se produit à la longue et l'on peut constater un dégagement d'acide bromhydrique.

Du liquide résultant j'ai pu extraire un corps bouillant à 113°-116° sous 13^{mm}. C'est la dibromhydrine-1.4 du butanetriol, comme me l'ont montré une analyse de brome et l'étude des propriétés chimiques.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g ,3012
Bromure d'argent.....	0 ^g ,4819

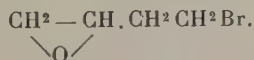
Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br.....	68,03	68,96

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^g	
Matière employée.....	1 ^g , 3	
Abaissement.....	0°, 54	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	240	232

De plus, ce corps traité par une molécule de potasse, comme il a été indiqué page 39, m'a donné l'épibromhydrine



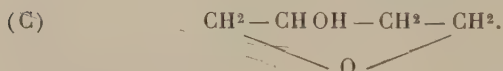
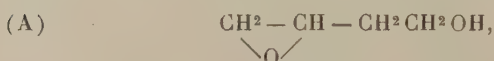
Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ⁵	
Matière employée	1 ⁶ , 296	
Abaissement	0°, 83	
	Trouvé.	Calculé.
M.	156	151

En résumé, cette action montre que le corps Γ ne possède pas le caractère fondamental des corps éthyléniques.

De plus, si l'on se reporte à une réaction du brome sur l'oxyde d'éthylène signalée par Demole ⁽¹⁾ et qui donne comme produit principal du bromure d'éthylène, on est conduit à penser que le corps Γ possède la fonction oxyde d'éthylène.

En tenant compte, en outre, des analyses on ne peut lui attribuer que l'une des formules suivantes :



La formule (B) est peu probable, les fermetures de chaîne en β étant rares; nous verrons du reste en examinant les modes de formation du corps Γ , que cette hypothèse doit être écartée. On peut donc seulement hésiter entre (A) et (C).

Les propriétés qu'il nous reste à étudier vont nous permettre de choisir.

3. *Action de l'eau.* — L'eau, même à l'ébullition, est sans action sur le corps Γ . Ceci permet d'éliminer la

⁽¹⁾ DEMOLE, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. IX, p. 47.

formule (A), les oxydes internes α étant facilement décomposés par l'eau à l'ébullition.

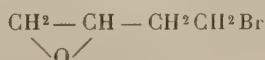
La formule de constitution du corps Γ est donc la formule (C). On est en présence d'un anhydride interne en γ .

Nous allons voir cette hypothèse se confirmer en examinant les autres propriétés chimiques du corps Γ et les différentes réactions où il se forme.

4. *Action de l'acide bromhydrique.* — Un courant de gaz bromhydrique envoyé dans le corps Γ produit, au bout de quelque temps, un dégagement de chaleur; le liquide, primitivement incolore, brunit. Si l'on fait passer le gaz jusqu'à refus, on obtient un liquide bouillant à 114° sous 12^{mm}. L'analyse de ce corps et l'étude de ses propriétés m'ont montré que c'était la dibromhydrine-1.4



En effet, traité par la potasse, il m'a donné l'épibromhydrine



suivant une réaction déjà signalée.

Dosage du brome de la dibromhydrine.

Matière employée.....	0 ^g , 25
Bromure d'argent.....	0 ^g , 401

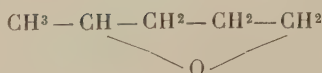
soit pour 100^g :

	Trouvé	Calculé pour C ⁴ H ⁸ OBr ² .
Brome.....	68,26	68,96

Une réaction analogue a été signalée par Lipp (¹).

(¹) LIPP, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXII, p. 2571.

L'oxypentane



n'est pas décomposé par l'eau à 200°; mais avec l'acide bromhydrique il donne du dibromopentane-1.4



5. *Action de l'anhydride acétique.* — J'ai traité 5^g du corps I par 15^g d'anhydride acétique. Le tout a été chauffé à 125° pendant 6 heures en présence d'une trace de chlorure de zinc.

Le liquide résultant, lavé et séché, m'a donné à la distillation un corps bouillant à 150° sous 11^{mm}.

L'analyse m'a montré que le corps obtenu est la triacétine du butanetriol



Dosage du carbone acétique (par saponification barytique).

Matière employée	0 ^g ,79
Sulfate de baryum.....	1 ^g ,158

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone acétique....	30,45	31,05

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g
Matière employée	0 ^g ,826
Abaissement	0°,365

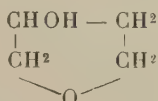
	Trouvé.	Calculé.
M.....	226	232

Cette réaction est commune à tous les corps possédant la fonction oxyde d'éthylène. Elle m'a montré d'une

façon nette que le corps Γ est un anhydride interne du butanetriol.

En résumé, le corps Γ peut être considéré à la fois soit comme l'anhydride interne γ du butanetriol, soit comme un dérivé de substitution du tétrahydrofurane.

Nous pouvons écrire sa formule :



PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'OXY-1.4-BUTANOL-2. — C'est un liquide incolore, légèrement sirupeux, qui bout à 181° sous pression ordinaire et à 81°-82° sous 13^{mm} :

$$d_0 = 1,107;$$

$$d_{18} = 1,07;$$

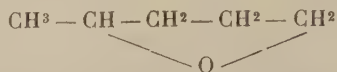
$$n_D^{18} = 1,4478;$$

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = 21,91.$$

La réfraction moléculaire, calculée d'après la formule précédente, est 21,61 : nombre assez voisin de celui qui résulte de l'application de la formule de Lorenz pour que ceci soit une nouvelle preuve de la constitution du corps Γ .

PRÉPARATION ET MODES DE FORMATION DE L'OXY-1.4-BUTANOL-2. — 1° *Oxydation du butène-1-ol-4 par le permanganate de baryum.* — On a vu que le liquide résultant de cette oxydation s'est décomposé à la distillation en donnant de l'eau et le corps Γ . Il est tout naturel de penser qu'il s'est formé du butanetriol, lequel s'est déshydraté, déshydratation facile étant donnés la température à laquelle il a été porté et les produits minéraux qu'il pouvait contenir.

Une réaction analogue a été utilisée par Perkin et Freer ⁽¹⁾, puis par Lipp ⁽²⁾. Ils ont en effet obtenu l'oxypentane



en chauffant le pentanediol-1.4 avec différents déshydratants.

Wagner, qui a obtenu le butanetriol par la méthode précédente, ne signale pas de décomposition.

On pourrait peut-être expliquer la divergence des résultats par la différence des conditions dans lesquelles les distillations étaient effectuées. Wagner, ayant employé le permanganate de potassium, distillait en milieu alcalin; comme je me servais de permanganate de baryum, après précipitation de la baryte par l'acide sulfurique, j'opérais en milieu légèrement acide.

2° *Saponification du tribromobutane par l'eau.* — On a vu que de cette opération je n'avais pu extraire que le corps Γ.

On peut admettre que les 2^{es} de brome consécutifs 1, 2 du tribromobutane-1.2.4 ont d'abord été saponifiés, c'est-à-dire qu'il s'est formé comme produit intermédiaire la monobromhydrine



puis qu'il est parti 1^{mol} d'acide bromhydrique aux dépens des deux carbones primaires qui sont en γ. Une fermeture de chaîne en β serait anormale.

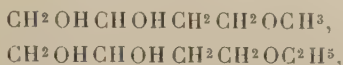
3° *Saponification des bromures des éthers méthylique et éthylique du butène-1-ol-4 par l'eau bouillante.* — Je rappelle que dans ces réactions il se forme, à côté des glycols

⁽¹⁾ PERKIN et FREER, *Journal of the Chem. Soc.*, t. LI, p. 837.

⁽²⁾ LIPP, *loc. cit.*

correspondant aux bromures, d'assez fortes proportions du corps Γ.

Sa présence peut s'expliquer de la façon suivante : Dans l'action de l'eau bouillante sur les bromures il se forme, selon le point de départ, l'un des glycols suivants :



et l'eau retient en solution l'acide bromhydrique provenant de la saponification. C'est à la présence de cet acide et à la température relativement élevée de la réaction qu'il faut attribuer le départ des radicaux OCH³ et OC²H³ qui donnent des alcools aux dépens du carbone primaire en γ. Dans la saponification du bromure de l'éther éthylique, j'ai pu isoler l'alcool éthylique en chassant l'eau et en traitant par le carbonate de potassium les têtes de la distillation.

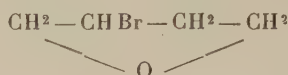
Ce sont ces deux réactions qui mettent le mieux en évidence la formule du corps Γ. De plus, elles constituent pour ce corps le mode de préparation qui m'a semblé le plus pratique.

4^o *Saponification par la baryte de la diacétobromhydrine* CH² (CO² CH³) CH (CO² CH³) CH² CH² Br. — Il s'est formé intermédiairement la monobromhydrine CH² OH CH OH CH² CH² Br; mais en milieu alcalin il s'est produit instantanément un départ d'acide bromhydrique aux dépens des deux carbones primaires en γ; de sorte qu'au lieu d'obtenir la bromhydrine du butane-triol j'ai eu son anhydride en γ.

CHAPITRE II.

Étude de l'éther bromhydrique du corps Γ.
Passage à la série du furfurane.

L'éther bromhydrique du corps Γ ou oxy-1.4-bromobutane-2



n'a pu être obtenu par éthérification directe; nous avons vu en effet que l'acide bromhydrique agissant sur le corps Γ ouvrait la chaîne pour donner la dibromhydrine du butanetriol.

Préparation. — Elle a été signalée dans la deuxième Partie. On part de la dibromhydrine-β



Une molécule de cette dernière, étendue de deux fois son volume d'éther anhydre, est traitée par de la potasse sèche finement pulvérisée en quantité un peu supérieure à 1^{mol}. La réaction se fait avec dégagement de chaleur; on la termine en chauffant quelque temps au bain-marie.

Le bromure de potassium étant éliminé par essorage et la solution éthérée desséchée, on obtient après rectification un liquide passant à 150°-151° sous pression ordinaire.

L'analyse de ce corps et l'étude de ses propriétés vont nous permettre de fixer sa constitution.

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g
Matière employée.....	0 ^g , 717
Abaissement	0°, 49

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁷ OBr.
M.....	146	151

Dosage du brome.

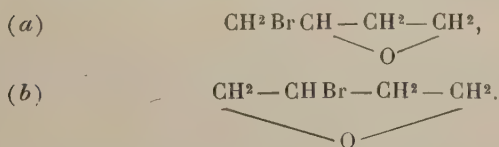
Matière employée.....	0 ^g , 2681
Bromure d'argent.....	0 ^g , 3297

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁷ OBr.
Brome.....	52,35	52,98

Le corps obtenu, qui renferme encore 1^{at} de brome, ne décolore pas une solution chloroformique de brome à la température ordinaire.

La potasse ayant enlevé 1^{mol} d'acide bromhydrique à la β-dibromhydrine et le corps résultant n'étant pas éthylénique, on ne peut être en présence que d'un oxyde interne, répondant à l'une des deux formules suivantes :



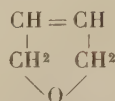
La formation du corps (a) est peu probable, les fermetures de chaînes en β étant peu fréquentes.

Il resterait alors la formule (b) pour représenter le corps obtenu qui serait donc le γ-oxybromobutane. L'action de la potasse va mettre ce fait hors de doute.

Action de la potasse. — 20^g du bromure précédent ont été placés dans un ballon avec 10^g de potasse finement concassée. Lorsqu'on a chauffé, une réaction très vive s'est produite et un liquide très volatil a distillé.

Ce corps, après rectification, bout à 67°-69° sous pression

ordinaire. C'est là le point d'ébullition du dihydrofurfurane



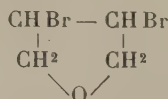
Nous allons pouvoir identifier ces deux corps et démontrer ainsi d'une façon précise la formule (b). Une première vérification peut d'ailleurs se déduire de l'étude des constantes physiques de l'oxy-1.4-bromobutane-2 et du calcul de sa réfraction moléculaire :

	$d_0 = 1,61 ;$	
	$d_{12} = 1,59 ;$	
	$n_D^{12} = 1,496.$	
	Trouvé.	Calculé.
R _M	27,75	27,96

Dihydrofurfurane. — Il a été obtenu pour la première fois par Henninger ⁽¹⁾. En chauffant un mélange d'érythrite et d'acide formique à 200°-300°, Henninger obtenait un produit solide constitué par un mélange de formines.

Ces dernières, décomposées par la chaleur, lui ont donné entre autres corps le dihydrofurfurane bouillant à 67° sous 766^{mm}.

Une molécule de ce corps fixe exactement deux atomes de brome pour donner un liquide qui, d'après Henninger, bout à 95° sous 20^{mm} et se solidifie à 12° : c'est le tétrahydrofurfurane dibromé



Le corps que j'ai obtenu est un liquide incolore à odeur éthérée très caractéristique. Il bout à 67°-69°

(¹) HENNINGER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VII, p. 211.

sous pression ordinaire; j'ai pu le faire cristalliser en le refroidissant à l'aide de l'air liquide. Voici les constantes physiques qui m'ont permis de déterminer sa réfraction moléculaire :

$$d = 0,945$$

(Henninger indique 0,967 pour la densité à 0°);

$$n_D^{15} = 1,44.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	19,80	19,72

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^s
----------------------	-----------------

	Cryoscopie	
	I.	II.
Matière employée ..	0 ^g ,312	0 ^g ,439
Abaissement	0°,43	0°,61

	Cryoscopie I et II.	
	Trouvé.	Calculé.
M.	72	70

Une solution chloroformique de brome versée dans ce corps étendu de chloroforme est décolorée instantanément. On obtient une coloration persistante quand on a mis 7^s de brome pour 3^s du corps. Le bromure obtenu est un liquide incolore qui bout à 97°-99° sous 24^{mm}. Plongé dans un mélange de glace et de sel, il s'est pris en masse. Les cristaux formés fondent à 10°-11°.

Dosage du brome.

Matière employée	0 ^g ,2432
Bromure d'argent	0 ^g ,3958

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome	69,21	69,56

du butanetriol. Sa préparation à partir de l' α -dibromhydrine $\text{CH}_2\text{Br CH OH CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ a été entrevue dans la deuxième Partie. Elle est identique à la préparation du γ -oxybromobutane à partir de la β -dibromhydrine.

L' α -dibromhydrine, étendue de son volume d'éther, est traitée par de la potasse pulvérisée en quantité légèrement supérieure à la quantité théorique. La masse agitée s'échauffe; on achève la réaction en la maintenant quelque temps à l'ébullition à l'aide d'un bain-marie.

Après avoir éliminé le bromure de potassium, on sèche la solution étherée, puis on la distille dans le vide. Une première fraction passe de 56° à 65° sous 14^{mm}, puis le thermomètre monte rapidement à 115° , mais le liquide distillant à cette température n'est que de la dibromhydrine inattaquée. Cette dernière est de nouveau soumise au traitement précédent.

La portion passant de 56° à 65° fournit, après rectification, un liquide bouillant à 58° sous 14^{mm}. C'est l'épibromhydrine attendue, comme le montrent les analyses et les propriétés :

Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^s	
Matière employée.....	0 ^s ,7877	
Abaissement	0 ^s ,52	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ⁴ H ⁷ O Br.
M.....	156	151

Dosage du brome.

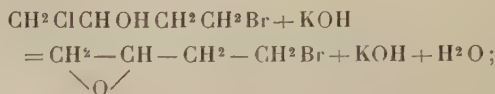
Matière employée.....	0 ^g ,390
Azotate d'argent ($\theta = 0,955$)	25 ^{cm} ³ ,60

Soit en centièmes:

		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ⁴ H ⁷ O Br.
Brome.....	52,60	52,98

Modes de formation. — Je rappelle que j'ai obtenu cette même épibromhydrine dans les réactions suivantes :

1^o En traitant la chlorobromhydrine du butanetriol par la potasse



2^o Le corps I traité soit par le brome soit par l'acide bromhydrique, donne l' α -dibromhydrine qu'il suffit de soumettre à l'action de la potasse.

Propriétés physiques.

Point d'ébullition..... $\left\{ \begin{array}{l} 160^\circ \text{ sous pression ordinaire} \\ 58^\circ \text{ sous } 14^{\text{mm}} \end{array} \right.$

$$d_0 = 1,59;$$

$$n_D^{20} = 1,478.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	27,61	27,96

Propriétés chimiques. — Ce corps ne décolore pas à la température ordinaire une solution chloroformique de brome. Il n'est donc pas éthylénique.

Il précipite la magnésie d'une solution de chlorure de magnésium dans de l'eau alcoolisée, ce qui est une propriété générale des oxydes d'éthylène- α (1).

Action de l'eau. — 8^g de cette épibromhydrine ont été placés dans un vase d'Erlenmeyer avec de l'eau légèrement acidulée par de l'acide sulfurique. Le tout a été chauffé au bain-marie pendant plusieurs heures dans le but d'hydrater la fonction oxyde d'éthylène et d'obtenir ainsi la monobromhydrine- α du butanetriol.

(1) LAUFER, *loc. cit.*

En soumettant à la distillation le produit résultant de l'opération, j'ai pu isoler deux corps :

Le premier passant à 80° dans le vide m'a donné avec l'isocyanate de phényle une uréthane fondant à 120°. C'est donc le corps Γ ou oxyhydrofurfurane.

Le deuxième, distillant à 112°-114° sous 12^{mm}, n'est autre que l' α -dibromhydrine $\text{CH}^2\text{BrCHOHCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$, comme le montre l'analyse suivante :

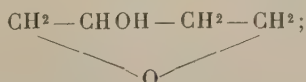
Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 2511
Bromure d'argent.....	0 ^g , 4017

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ OBr ² .
Brome.....	68,23	68,96

Cette réaction s'explique comme il suit : on peut admettre la formation intermédiaire de la bromhydrine cherchée $\text{CH}^2\text{OHCHOHCH}^2\text{CH}^2\text{Br}$; mais celle-ci étant très instable comme nous l'avons déjà constaté, il se produit un départ d'acide bromhydrique avec fermeture de chaîne en γ , ce qui donne l'oxyhydrofurfurane

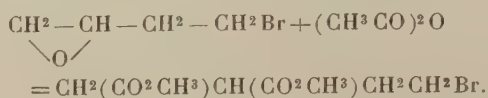


puis l'acide bromhydrique, mis en liberté, comme il vient d'être indiqué, réagit normalement sur l'épibromhydrine encore inattaquée pour donner l' α -dibromhydrine



Action de l'anhydride acétique. — Cette action a été étudiée dans la deuxième Partie. Elle donne la diacéto-

bromhydrine du butanetriol, ce qui correspond à une propriété générale des oxydes d'éthylène



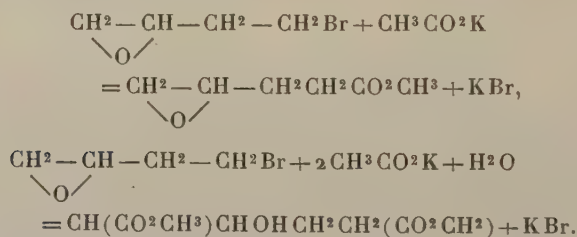
Action de l'acétate de potassium. — 20^g d'oxy-1.2-bromobutane-4 sont placés dans un ballon avec un poids égal d'acétate de potassium.

On chauffe le tout à 120° pendant 6 heures. La masse pâteuse résultante est alors reprise par l'éther, et le liquide soumis à la distillation donne deux fractions :

Le première passant de 90° à 95° sous 18^{mm};

La deuxième de 158° à 168° sous le même vide. La première renferme l'acétine de l'oxy-1.2-butanol-4 qui sera étudiée plus loin; la deuxième est constituée en majeure partie par la diacétine du butanetriol qui a déjà été étudiée dans un Chapitre précédent.

On peut représenter cette réaction complexe par les deux formules suivantes :

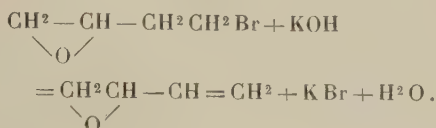


Nous avons vu qu'une réaction analogue à cette dernière avait été signalée par Laufer ⁽¹⁾ à propos de l'action de l'acétate d'argent sur l'épichlorhydrine.

Action de la potasse. — La potasse peut enlever 1^{mol} d'acide bromhydrique à l'épibromhydrine pour donner

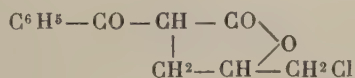
(¹) LAUFER, *loc. cit.*

un oxyde d'éthylène éthylénique. Ce corps sera étudié dans la quatrième Partie; il m'a servi à faire la synthèse des érythrites racémique et naturelle



ESSAIS DE CONDENSATION AVEC L'OXY-1.2-BROMO-BUTANE-4. — Presque à la même époque M. Haller, en France, et MM. Traube et Lehmann, en Allemagne, ont effectué une condensation de l'épichlorhydrine ordinaire avec des corps possédant un groupement CH² compris entre deux radicaux négatifs.

M. Haller (¹), en faisant agir 1^{mol} d'épichlorhydrine sur 1^{mol} de benzoyletate d'éthyle sodé dissous dans l'alcool absolu, a obtenu un précipité cristallin, dérivé sodé d'un éther complexe. Ce dernier, dissous dans l'eau et traité par de l'acide chlorhydrique, lui a donné un corps qui répond à la formule



et qui fond à 105°-106°.

La même réaction répétée avec l'épibromhydrine donne un dérivé de formule analogue fondant à 92°-93°.

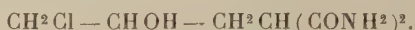
MM. Traube et Lehmann (²) ont pu, par le même procédé, condenser l'épichlorhydrine avec l'éther malonique sodé. Ils ont obtenu un éther dont la formule est la suivante :



(¹) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1459.

(²) TRAUBE et LEHMANN, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXXII, p. 721.

Traité par l'ammoniaque, ce corps a donné une diamide cristallisée



On voit d'après ces deux réactions que, vis-à-vis des éthers benzoylacétique et malonique, l'épichlorhydrine se comporte comme un oxyde d'éthylène et non comme un corps chloré.

Sur les conseils de M. Haller, j'ai essayé de condenser avec les mêmes corps l'oxy-1.2-bromobutane-4 que j'avais obtenu.

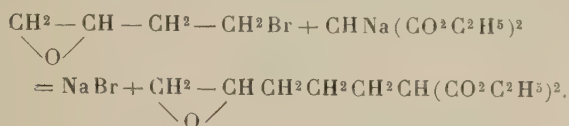
L'expérience faite avec le benzoylacétate d'éthyle n'a rien donné. Lorsque j'ai versé l'épibromhydrine dans la solution alcoolique de l'éther sodé, il ne s'est produit aucun échauffement. Pensant amorcer la réaction j'ai chauffé la masse pendant plusieurs heures au bain-marie; mais, après l'avoir traitée par l'eau acidulée, j'ai retrouvé à la distillation l'épibromhydrine et le benzoylacétate d'éthyle inaltérés.

La même opération répétée avec l'éther malonique m'a donné un résultat différent de celui que j'attendais. Lorsque j'ai versé l'oxybromobutane dans l'alcool absolu tenant en suspension l'éther malonique sodé, ce dernier a disparu. Il y a eu échauffement puis formation d'un nouveau précipité que j'ai reconnu être du bromure de sodium.

Le liquide, lavé rapidement à l'eau et décanté, m'a donné à la distillation :

- 1° Une tête passant à 70° et constituée par l'oxybutène;
- 2° De l'éther malonique inattaqué;
- 3° Un produit de queue en assez faible quantité distillant à 160° sous 14^{mm}. Ce produit, qui ne renferme pas de brome, n'a pu être étudié. Je n'en ai eu que la quantité juste suffisante pour faire une cryoscopie, laquelle serait

en accord avec une condensation ordinaire par le brome :

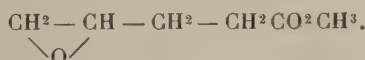


Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^e	
Matière employée.....	1 ^g , 014	
Abaissement.....	0°, 43	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁸ O ⁴ .
M.....	236	230

Il résulte de ces essais que la fonction oxyde d'éthylène est beaucoup plus stable dans l'oxy-1.2-bromobutane-4 que dans son homologue inférieur. C'est à la même conclusion que conduisent d'une part l'étude de l'action de l'eau et d'autre part la possibilité de faire des cryoscopies dans l'acide acétique sans qu'il se produise d'attaque sensible.

ACÉTATE DE L'OXY-1.2-BUTANOL-4



— Nous avons vu qu'on obtenait ce corps à côté de la diacétine du butanetriol en chauffant un mélange d'épibromhydrine et d'acétate de potassium.

C'est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'acétate d'éthyle. Il bout à 189°-192° sous pression ordinaire :

	$d_{18} = 1,12;$	
	$n_D^{18} = 1,446.$	
	Trouvé.	Calculé.
R _M	30,95	31,11

Il est attaqué par l'acide acétique comme me l'a montré une cryoscopie dans ce corps :

Cryoscopie I.

Acide acétique.....	39 ⁸	
Matière employée.....	0 ⁸ ,692	
Abaissement	0 ⁰ ,37	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	187	130

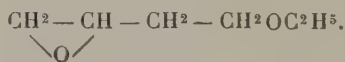
Cet écart avec la théorie prouve que l'acide acétique a agi sur la fonction oxyde d'éthylène en donnant par suite une diacétine du butanetriol :

Cryoscopie II.

Benzine.....	29 ⁸ ,6	
Matière employée	0 ⁸ ,601	
Abaissement.....	0 ⁰ ,76	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	133	130

ÉTHER ÉTHYLIQUE DE L'OXY-1.2-BUTANOL-4 OU ÉPIÉTHYLINE DU BUTANETRIOL. — *Préparation.* — On part de la chlorhydrine obtenue par fixation de l'acide hypochloreux sur l'éther éthylique du butène-1-ol-4.

Ce liquide, étendu de son volume d'éther, est attaqué par de la potasse en poudre. On agite pendant toute la durée de l'addition de potasse et l'on achève la réaction en chauffant au bain-marie. Le liquide, débarrassé du bromure de potassium, est lavé plusieurs fois, puis séché sur du sulfate de sodium. Après deux rectifications j'ai obtenu un liquide incolore à odeur agréable, qui bout à 146°-147°. C'est l'éther éthylique de l'oxy-1.2-butanol-4



Voici les constantes de ce corps qui m'ont donné sa réfraction moléculaire :

$$\begin{aligned}d_0 &= 0,957; \\d_{18} &= 0,934; \\n_D^{18} &= 1,415.\end{aligned}$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	31,10	30,98

Cryoscopie.

Benzine.....	$\frac{49^{\circ}}{2}$
Matière employée.....	0 ^o ,3068
Abaissement	0 ^o ,52

	Trouvé.	Calculé.
M.....	118	116

Analyse. — 0^g,243 ont donné 0^g,2302 H²O et 0^g,5378 CO².

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	61,50	62,06
C.....	10,53	10,34

Action de l'acide chlorhydrique. — Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans l'épichlorhydrine, la masse s'échauffe. Pour avoir une réaction complète, j'ai fait passer le gaz pendant 10 heures en chauffant à 120^o.

Après lavage et séchage, j'ai obtenu un liquide distillant à 95^o-98^o sous 17^{mm}.

L'indice de ce corps à 18^o pour la raie D est 1,447.

Dosage du chlore.

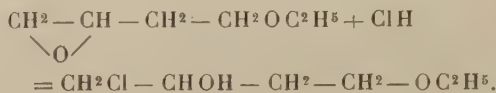
Matière employée	0 ^g ,383
Azotate d'argent (θ = 0,0955) . . .	26 ^{cm} ³ ,75

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹³ O ² Cl.
M.....	23,50	23,28

L'indice et l'analyse montrent que le produit de cette réaction est un corps identique à la chlorhydrine qui m'avait servi de point de départ.

La fixation d'acide chlorhydrique sur l'épiéthylène peut se formuler ainsi :



En effet, si l'acide chlorhydrique s'était fixé différemment, il se serait formé un alcool primaire qui ensuite aurait été partiellement éthérifié, en donnant un dichlorure. Lors de la distillation j'aurais par suite trouvé un produit de tête renfermant ce corps, ce qui n'a pas eu lieu.

CONCLUSION DES DEUXIÈME ET TROISIÈME PARTIES.

Elle va être consacrée à la comparaison de la glycérine ordinaire, du butanetriol-1.2.4 que j'ai étudié et du butanetriol-1.2.3 décrit par Lieben et Zeisel ⁽¹⁾.

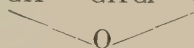
Au point de vue des propriétés chimiques, la glycérine et le butanetriol de Lieben sont très semblables; ce dernier constitue le véritable homologue supérieur de la glycérine.

Au contraire, le butanetriol-1.2.4 présente des propriétés nouvelles et intéressantes tenant à l'existence de deux oxhydriles en position γ . Nous avons vu en effet avec quelle facilité se faisaient les fermentations de chaînes en γ , soit dans l'obtention très fréquente du corps Γ ou oxhydrofurfurane, soit dans la préparation de son éther bromhydrique.

Ce caractère distingue très nettement le butanetriol-1.2.4

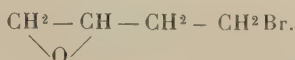
(1) LIEBEN et ZEISEL, *Monatshefte*, t. I, p. 834.

des deux autres glycérines. On a bien préparé dans le cas de la glycérine ordinaire des oxydes en β , par exemple la β -épichlorhydrine $\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2$ (¹), mais, à part



la stabilité, ces corps n'ont aucun caractère commun avec les oxydes en γ .

Une autre différence assez importante entre les dérivés des deux glycérines a été signalée dans l'étude de l'épi-bromhydrine du butanetriol



Nous avons vu en effet que dans ce corps la fonction oxyde d'éthylène était beaucoup plus stable que dans l'épibromhydrine ordinaire; en particulier la condensation de l'épibromhydrine en C³ et du benzoylacétate d'éthyle sodé, réalisée par M. Haller, n'a pas eu lieu dans le cas de l'oxy-1.2-bromobutane-4.

En résumé, les deux caractères du butanetriol-1.2.4 qui le différencient de la glycérine sont :

1° La facilité des fermetures de chaînes en γ , facilité qui s'explique dans l'hypothèse du carbone tétraédrique;

2° La stabilité plus grande des oxydes d'éthylène en α .

Les ressemblances chimiques des deux corps n'en sont pas moins très grandes. Les exemples de réactions analogues dans les deux séries sont nombreux, elles s'expliquent par des fonctions chimiques communes.

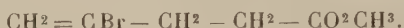
La ressemblance la plus frappante, et à mon avis la seule intéressante à signaler, réside dans l'action de l'acétate de potassium sur les tribromhydrines des deux glycérines.

(¹) BIGOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXII, p. 468.

Dans le cas de la glycérine ordinaire, on obtient un mélange de triacétine et d'acétate du bromo-2-propène-1-ol-3



Avec le butanetriol on a également un mélange de triacétine et de bromo-2-butène-1-ol-4



Il m'a semblé aussi intéressant de comparer les deux glycérines au point de vue de leurs propriétés physiques. Ayant obtenu pour certains corps des points d'ébullition assez différents de ceux donnés par Wagner, l'étude comparative des constantes des deux glycérines m'a permis, par des analogies, de montrer la supériorité de mes résultats.

En particulier j'ai établi un parallèle entre les bromhydrines des deux glycérines. Pour la glycérine ordinaire les nombres trouvés dans la littérature chimique étant très peu concordants, j'ai préparé avec soin ses différentes bromhydrines et les nombres que je donne sont ceux que j'ai déterminés. J'ai préparé également les uréthanes encore inconnues des deux dibromhydrines de la glycérine afin de pouvoir comparer les points de fusion.

Points de fusion des uréthanes.

	Glycérine.	Butanetriol-1.2.4.
Triol	160°-180°	149°-152°
Dibromhydrine α ...	80°- 81°	non encore cristallisé
Dibromhydrine β ...	83°- 84°	70°-71°

Remarque. — Les points de fusion sont inférieurs pour les corps en C⁴. L'uréthane de la glycérine étant mal connue, il n'y a pas lieu d'évaluer numériquement les différences.

TABLEAU DES POINTS D'ÉBULLITION.

(Les nombres précédés d'un astérisque sont ceux que j'ai déterminés.)

	Glycérine.	Butanetriol- 1.2.3.	Butanetriol- 1.2.4.
	⁰ mm	⁰ ⁰ mm	⁰ mm
Triol	291 (760)	172-175 (27)	{ *179 (13) 190 (18) Wagner
Dibromhydrine α...	*99 (12)	»	113 (12)
Dibromhydrine β...	*101 (12)	115-120 (20)	{ *114°-115 (12) 131°-141 (16) Wagner
Tribromhydrine....	*97 (12)	113-114 (21)	112 (12)
Diacétine... ..	175 (40)	»	161°-163 (18)
Triacétine	172 (40)	53-155 (27)	{ *158 (17) 163 (17) Wagner
Épiéthylène.....	128°-129 (760)	»	*147 (760)
Épibromhydrine ...	138°-140 (760)	»	*160 (760)
Acétate du glycide .	168°-169 (760)	»	*189 (760)

Remarque I. — Pour la glycérine et pour le butanetriol-1.2.4, les trois bromhydrines mentionnées ont sensiblement le même point d'ébullition. Chaque bromhydrine bout 4° plus bas que son homologue supérieur. Le point d'ébullition indiqué par Wagner pour la β-dibromhydrine est anormal.

Remarque II. — Pour le butanetriol-1.2.3 et ses dérivés, les points d'ébullition sont notablement plus bas que pour leurs isomères 1.2.4.

Remarque III. — Le simple examen des points d'ébullition des éthers des deux glycides montre une grande analogie entre les deux glycérines.

TABLEAU DES DENSITÉS.

	Glycérine.		Butanetriol-1.2.4.	
Triols.....	*1,27	à 0°	*1,21	à 0°
Dibromhydrine α	*2,11	0°	*2,02	0°
Dibromhydrine β	*2,148	0°	*2,02	0°
			1,796 (Wagner)	
Tribromhydrine.....	*2,43	0°	*2,277	0°
Diacétine.....	1,178	15° (1)	*1,15	16°
Triacétine.....	1,166	15° (1)	*1,152	0°
Épibromhydrine.....	1,615	(2)	*1,59	0°
Épiéthylène.....	0,94	12°	*0,934	18°
Acétate du glycide...	1,13	18° (3)	*1,12	18°

TABLEAU DES INDICES A 18°.

	Glycérine.	Butanetriol.
Triols.....	1,473	*1,47
Dibromhydrine α	*1,543	*1,544
Dibromhydrine β	*1,557	*1,547
Tribromhydrine.....	*1,584	*1,574

QUATRIÈME PARTIE.

PASSAGE DU BUTANETRIOL A L'ÉRYTHRITE.

Cette partie comprendra quatre Chapitres :

Chapitre I. — Étude de l'oxy-1.2-butène-3.4.

Chapitre II. — Synthèse de l'érythrol.

Chapitre III. — Synthèse des deux érythrites.

Chapitre IV. — Étude de quelques bromhydrines de l'érythrite.

(1) GEIBEL, *J. für prakt. Chemie*, 2^e série, t. LVII, p. 116.

(2) BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XLVIII, p. 311.

(3) BRESLAUER, *J. für prakt. Chemie*, 2^e série, t. XX, p. 191.

CHAPITRE I.

Étude de l'oxy-1.2-butène-3.4.

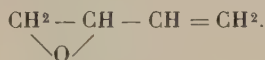
L'épibromhydrine du butanetriol



a été placée dans un ballon avec de la potasse finement concassée et en quantité légèrement supérieure à celle qui correspond à 1^{mol} de potasse pour 1^{mol} de bromure.

On chauffe le ballon à feu nu : il se produit rapidement une attaque très vive et il distille alors un liquide qui se sépare en deux couches. La couche supérieure est constituée par de l'eau à peu près pure. La couche inférieure rectifiée donne un corps passant à 70° sous pression ordinaire et de l'épibromhydrine inattaquée que l'on soumet à un nouveau traitement semblable au précédent.

Les propriétés du liquide volatil obtenu le rapprochent à la fois des oxydes d'éthylène et des corps éthyléniques : c'est l'oxy-1.2-butène-3.4



PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — C'est un liquide incolore, très mobile, dont l'odeur rappelle celle de son isomère l'hydrofurfurane. Voici quelques constantes physiques de ce corps :

Point d'ébullition..... 70° sous 760^{mm}

$$d_0 = 0,9006;$$

$$d_{20} = 0,87;$$

$$n_D^{20} = 1,416.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	20,10	19,72

L'indice pour la raie jaune a été pris à l'aide du réfractomètre de Pulfrich, le corps étant trop volatil pour que l'on puisse utiliser l'appareil de Abbe.

En se reportant aux constantes que j'ai indiquées pour l'hydrofurfurane, on constate que l'oxybutène est moins dense et moins réfringent que son isomère; ces écarts permettent de distinguer les deux corps dont les points d'ébullition sont identiques.

Cryoscopie. — J'ai dû employer la benzine, l'acide acétique attaquant la fonction oxyde d'éthylène :

Benzine.....	21 ^g ,15	
Matière employée.....	0 ^g ,1828	
Abaissement.....	0 ^o ,61	
	Trouvé.	Calculé.
M.....	69	70

Analyse. — Ce liquide étant très volatil, j'ai employé la méthode indiquée à propos de l'éther méthylique du butène-1-ol-4.

0^g,2852 ont donné 0^g,7098 CO² et 0^g,2163 H²O; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	67,85	68,57
H.....	8,43	8,57

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — On peut les diviser en deux groupes se rattachant respectivement aux deux fonctions de l'oxybutène :

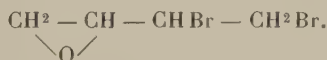
1^o *Propriétés tenant à la fonction éthylénique.* —
a. L'oxybutène décolore instantanément une solution étendue de permanganate de potassium.

b. Action du brome. — L'oxybutène étant étendu de deux fois son volume de chloroforme, j'y ai fait tomber goutte à goutte une solution chloroformique de brome. Au début le brome est décoloré énergiquement; au bout d'un certain temps la décoloration devient plus lente; néanmoins, pour arriver à une teinte rosée persistante, il faut verser un peu plus d'une molécule de brome pour une molécule d'oxyde.

Après avoir chassé le chloroforme et rectifié le produit résultant j'ai obtenu un liquide bouillant à 99° sous 13mm-14mm. Il est resté dans le ballon un produit visqueux, la quantité de bromure obtenue ne correspondant qu'à 60 pour 100 du rendement théorique.

J'attribue ce fait à l'action du brome sur la fonction oxyde d'éthylène et à la polymérisation des produits formés.

Le corps obtenu est l'oxy-1,2-dibromobutane-3,4



$$d_0 = 2,028;$$

$$n_D^{20} = 1,542.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	36,32	35,85

Cryoscopie.

Benzine.....	29 ⁸ ,31
Matière employée.....	0 ⁸ ,543
Abaissement.....	0°,40

	Calculé pour Trouvé.	C ⁴ H ⁸ OBr ² .
M.....	224	230

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ⁸ ,34
Azotate d'argent (θ = 0,955)...	30 ^{cm} ,65

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^6OBr^2$.
Brome.....	68,90	69,56

2° *Propriétés tenant à la fonction oxyde d'éthylène.* —

a. Action des sels de magnésium. — L'oxybutène, comme l'oxyde d'éthylène, précipite une solution de chlorure de magnésium dans l'eau alcoolisée.

b. Dans de nombreuses réactions produites à partir de l'oxybutène, j'ai pu constater la formation de produits de polymérisation, ce qui est un fait assez fréquent chez les oxydes d'éthylène.

c. Action de l'eau. — La première opération que j'ai faite dans le but d'hydrater l'oxybutène a donné lieu à une explosion. J'avais placé dans une fiole d'Erlenmeyer 30^s d'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique et 15^s d'oxybutène, la fiole étant surmontée d'un tube effilé. Au moment où j'ai agité le mélange, il s'est produit un échauffement si rapide que le récipient a éclaté. Cette action violente de l'eau met bien en évidence la fonction oxyde d'éthylène.

Nous allons voir qu'on peut, en opérant avec précaution, rendre la réaction moins vive et qu'on réalise ainsi la synthèse d'un glycol éthylénique : l'érythrol.

CHAPITRE II.

Synthèse de l'érythrol ou butène-1.2-diol-3.4.

L'érythrol a été préparé pour la première fois par Henninger (1). Il l'avait obtenu à côté de l'hydrofurfurane en

(1) HENNINGER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. VII, p. 213.

décomposant par la chaleur les formines résultant de l'action de l'acide formique sur l'érythrite.

Il le signale comme un liquide bouillant à 196° sous 760^{mm} de densité 1,0651 à 0°. Il en a fait la diacétine qui bout à 201°-203°.

Cette préparation a été reprise depuis par Grimaux et Cloez, mais jusqu'ici on n'avait pas encore obtenu l'érythrol synthétiquement.

Or, si l'on remarque que l'oxybutène dont il vient d'être question est l'anhydride interne de l'érythrol, il semble qu'on doit pouvoir assez facilement passer de l'oxyde d'éthylène au glycol. J'ai pu réaliser cette opération de la manière suivante :

Préparation de l'érythrol. — Dans un ballon renfermant 100^{cm}³ d'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, on verse peu à peu 15^g d'oxybutène en agitant constamment et en refroidissant le mélange pour éviter une réaction trop vive. L'opération terminée, on a dans le ballon un liquide tenant en suspension des gouttes d'oxybutène inaltéré. Le tout est porté à l'ébullition dans un appareil à reflux pendant plusieurs heures jusqu'à ce que la solution devienne limpide.

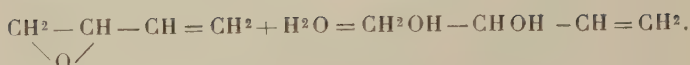
Il s'est alors déposé sur les parois du ballon un produit solide amorphe provenant de la polymérisation d'une partie de l'oxybutène.

La solution aqueuse débarrassée de ce solide est neutralisée par la quantité calculée de baryte. Le sulfate de baryum éliminé par filtration, on évapore l'eau dans le vide. Le sirop résultant m'a donné après rectification un liquide épais distillant à 91°-93° sous 13^{mm}.

Cela correspond bien au point d'ébullition qu'Henninger indique pour l'érythrol, à savoir 196° sous 760^{mm}.

J'ai donc bien effectué la première synthèse de l'érythrol ou butène-3.4-diol-1.2 d'après la réaction sui-

vante :



Propriétés physiques. — C'est un liquide sirupeux incolore ayant une saveur brûlante.

J'ai déterminé sa densité et son indice à la température du laboratoire pour calculer sa réfraction moléculaire :

$$d_{14} = 1,05;$$

$$n_D^{15} = 1,469.$$

	Trouvé.	Calculé.
R _M	23,34	23,16

Cryoscopie.

Acide acétique	39°
Matière employée	0°,5551
Abaissement	0°,61

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ O ² .
M.....	91	88

Analyse. — 0^g,211 ont donné 0^g,4108 CO² et 0^g,1652 H²O; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ O ² .
Carbone.....	53,10	52,74
Hydrogène	8,70	8,79

Propriétés chimiques. — L'érythrol fixe énergiquement le brome et décolore instantanément le permanganate de potassium, ce qui caractérise bien sa fonction éthylenique. Ces deux réactions très importantes seront étudiées en détail dans les Chapitres suivants.

Henninger avait mis en évidence les deux fonctions alcool de l'érythrol en en faisant la diacétine. Je n'ai

pas repris cette action, préférant caractériser ce glycol par un dérivé cristallisé.

Action de l'isocyanate de phényle. — J'ai placé dans un tube 1^g d'érythrol avec 3^g de carbanile, ce qui correspond à un peu plus de 2^{mol} d'isocyanate pour 1^{mol} de glycol.

Le tube, scellé, a été chauffé pendant 4 heures au bain-marie; le contenu s'est pris en une masse solide qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, m'a donné des cristaux fondant à 125°-126°.

Dans cette opération je n'ai pas trouvé trace de diphénylurée, ce qui montre que l'érythrol que j'avais préparé était bien exempt d'eau.

Les cristaux obtenus de formule $(\text{NHC}^6\text{H}^5\text{CO}^2)^2\text{C}^4\text{H}^6$ ne sont autres que la diuréthane de l'érythrol.

Cryoscopie.

Acide acétique	39 ^g	
Matière employée.....	1 ^g , 28	
Abaissement	0°, 40	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	N ² C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ .
M.	320	326

Dosage de l'azote. — 0^g, 122 d'uréthane ont donné 9^{cm} Az à 21° 8 sous 757^{mm}, 5; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Azote	8, 52	8, 58

C'est à partir de cet érythrol préparé synthétiquement que j'ai pu obtenir par fixation de deux oxhydriles un mélange d'érythrite inactive et d'érythrite racémique.

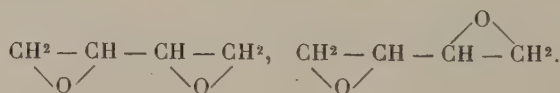
CHAPITRE III.

Synthèse des deux érythrites.

Historique. — La théorie prévoit l'existence de trois tétrites stéréo-isomères en C^4 : l'une est inactive par nature, les deux autres sont actives et optiquement inverses : elles donnent par un mélange équimoléculaire une érythrite racémique.

L'érythrite inactive a été découverte en 1848 par Stenhouse ⁽¹⁾ dans différentes espèces de lichens. C'est la seule trouvée jusqu'ici dans la nature; les autres n'ont été obtenues que par synthèse. Nous allons passer rapidement en revue les différentes réactions qui ont permis de les préparer.

La première synthèse est due à M. Griner ⁽²⁾. Le point de départ est l'érythrène ou butadiène-1.3 qui existe dans les huiles légères de gaz. Une molécule d'érythrène traitée par une molécule de brome donne un mélange de deux dibromures stéréo-isomères. Ces deux dibromures, soumis à l'action du permanganate de potassium en solution étendue, donnent deux dibromhydrines qui, par l'action de la potasse sèche, se transforment en deux dioxybutanes de formules



Par simple hydratation, le premier corps donne l'érythrite inactive identique à l'érythrite naturelle.

M. Griner indique 118° comme point de fusion de son

⁽¹⁾ STENHOUSE, *Philos. Trans.*, 1848, p. 76.

⁽²⁾ GRINER, *Comptes rendus*, t. CXVI, p. 723.

érythrite. Schröder ⁽¹⁾ avait donné 126° pour l'érythrite naturelle.

Le deuxième dioxybutane hydraté a donné l'érythrite racémique fusible à 72° ⁽²⁾, inconnue avant M. Griner. Elle se présente sous la forme de houppes soyeuses, très déliquescentes.

La découverte de l'érythrite racémique a été confirmée par les recherches de MM. Bertrand et Maquenne.

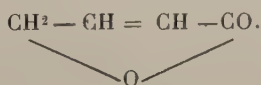
M. Bertrand ⁽³⁾, en oxydant l'érythrite par la bactérie du sorbose, a obtenu une érythrulose active qui par hydrogénéation lui a donné un mélange d'érythrite naturelle fusible à 120° et d'érythrite droite fusible à 88°.

Presque en même temps M. Maquenne ⁽⁴⁾ obtenait de l'érythrite gauche par la dégradation du xylose gauche en passant par la xylosoxime et le nitrile acétyl-xylonique.

Les deux inverses optiques ont le même point de fusion (88°) et des pouvoirs rotatoires égaux et de signes contraires.

MM. Maquenne et Bertrand ⁽⁵⁾, en mélangeant leurs deux érythrites, ont obtenu un corps fusible à 72° comme l'érythrite racémique de Griner.

Plus récemment M. Lespieau ⁽⁶⁾ a réalisé une nouvelle synthèse de l'érythrite naturelle. Parti du nitrile que fournit la condensation de l'acide cyanhydrique avec l'épichlorydrine, il a préparé le butène-olide



(1) SCHRÖDER, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XII, p. 561.

(2) GRINER, *Comptes rendus*, t. CXVII, p. 553.

(3) BERTRAND, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1472.

(4) MAQUENNE, *Comptes rendus*, t. CXXX, p. 1402.

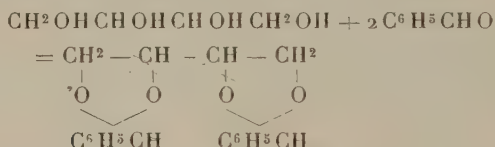
(5) BERTRAND et MAQUENNE, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. XXV, p. 743; *Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 1565.

(6) LESPIEAU, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 145.

et de là est passé à une lactone érythrénique en oxydant par le permanganate de baryum en solution étendue.

Cette lactone, par hydrogénation, lui a donné l'érythrite inactive, ce qui est d'accord avec les théories stéréochimiques.

Avant d'exposer les opérations qui m'ont conduit aux deux érythrites, je rappellerai une réaction indiquée par Fischer ⁽¹⁾ pour caractériser l'érythrite naturelle. Elle a l'avantage d'être simple et de pouvoir déceler l'érythrite dans un mélange. En agitant une solution d'érythrite avec de l'aldéhyde benzoïque et de l'acide chlorhydrique, le mélange se prend en masse. Après lavage à l'eau et cristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient de fines aiguilles blanches fusibles à 201°-202° (corrigé). C'est l'acétal dibenzoïque dont la formation est représentée par la formule suivante :



Cette réaction a été appliquée par MM. Bertrand et Maquenne à leurs érythrites actives. Ils ont trouvé deux acétals dibenzoïques stéréo-isomères fusibles tous les deux à 232°. En mélangeant les deux érythrites inverses ils ont obtenu une acétal qui fond à 220°. L'érythrite racémique de M. Griner donne un acétal fusible à la même température.

NOUVELLE SYNTHÈSE DES ÉRYTHRITES. — Ayant réalisé la synthèse de l'érythrol, on peut théoriquement passer de ce glycol à l'érythrite en fixant deux oxhydriles.

(1) FISCHER, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XXVII, p. 1524.

La théorie prévoit deux modes de fixation possibles sur la double liaison. On doit donc trouver dans les produits de la réaction l'érythrite inactive et un mélange équimoléculaire des deux érythrites actives, c'est-à-dire l'érythrite racémique découverte par M. Griner.

Je suis parti d'une solution d'érythrol obtenu en hydratant l'oxybutène; cette solution a été oxydée par du permanganate de baryum, méthode d'oxydation employée avec succès par M. Lespieau dans sa synthèse de l'érythrite. L'avantage de ce sel sur le permanganate de potassium tient à la facilité avec laquelle on peut éliminer la baryte formée.

Mode opératoire. — Dans la solution aqueuse contenant 12^g d'érythrol et maintenue constamment à une température inférieure à 0° j'ai fait tomber goutte à goutte une solution à 1 pour 100 de permanganate de baryum, la masse étant agitée constamment par un courant d'air. J'ai versé ainsi 20^g de permanganate et l'opération a duré 10 heures.

Après avoir filtré pour me débarrasser du bioxyde de manganèse, j'ai précipité la baryte par la quantité calculée d'acide sulfurique, puis j'ai chassé l'eau par ébullition dans le vide.

J'ai obtenu ainsi un liquide épais dans la masse duquel se sont d'abord formés des cristaux laissant un résidu minéral sur la lame de platine.

J'ai pu identifier ce corps avec l'oxalate de manganèse à 2^{mol} d'eau, C²O⁴Mn.2 H²O; M. Lespieau avait déjà remarqué la présence de sels de manganèse dans ses oxydations au permanganate.

Une solution du sel obtenu donne avec du chlorure de calcium un précipité d'oxalate de calcium.

J'ai effectué de plus une dessiccation et une calcination du sel pour doser l'eau et le manganèse.

Analyse. — 0^g,255 ont donné :

1° 0^g,051 d'eau ;

2° 0^g,1065 d'oxyde salin de manganèse ;

d'où en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Eau	20	20,11
Manganèse.....	30,20	30,72

Érythrite naturelle. — L'oxalate de manganèse éliminé, le sirop étendu sur un grand verre de montre a été placé sous une cloche à vide après avoir étéensemencé avec un germe d'érythrite naturelle. Au bout de 15 jours, la masse contenait une grande quantité de cristaux.

Le tout, étendu sur des assiettes poreuses, a laissé déposer une poudre cristalline d'un blanc très pur. Ce corps, après une cristallisation dans l'alcool, fond à 116°-118°. Le point de fusion reste constant si l'on mélange intimement le corps obtenu avec de l'érythrite naturelle. C'est donc l'érythrite inactive, que j'ai préparé de cette manière, érythrite dont la synthèse totale se trouve ainsi réalisée.

Je l'ai caractérisée par son acétal dibenzoïque préparé d'après la méthode de Fischer : l'érythrite dissoute dans l'acide chlorhydrique, je l'ai agitée avec deux parties d'aldéhyde benzoïque. La masse cristalline obtenue a été lavée à l'eau bouillante, puis à l'alcool froid. Je l'ai ensuite dissoute dans une grande quantité d'alcool bouillant, et par refroidissement il s'est déposé de fines aiguilles blanches fusibles à 199°-200° (non corrigé).

Analyse. — 0^g,2005 ont donné 0^g,1127 H²O et 0^g,4595 CO² ; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ .
H.....	6,25	6,04
C.....	72,15	72,48

Érythrite racémique. — Les assiettes poreuses, qui avaient absorbé le liquide englobant les cristaux d'érythrite inactive, ont été pulvérisées puis épuisées pendant 4 heures à l'eau bouillante. L'eau ayant été chassée par ébullition dans le vide, il est resté un sirop qui, étendu d'acide chlorhydrique et agité avec de l'aldéhyde benzoïque, s'est pris en masse.

Le produit résultant, essoré et lavé à l'eau bouillante et à l'alcool froid, m'a donné une poudre cristalline bien blanche et abondante. En la dissolvant dans une grande quantité d'alcool bouillant où elle est très peu soluble, j'ai obtenu par refroidissement de fines aiguilles soyeuses fusibles à 217°-219° (non corrigé).

Ce corps est identique par sa composition, sa forme cristalline, sa solubilité dans l'alcool et son point de fusion à l'acétal dibenzoïque de l'érythrite racémique.

Analyse. — 0^g,161 ont donné 0^g,0902 H²O et 0^g,428 CO²; soit en centièmes :

	Trouvé.	Calcule pour C ¹⁸ H ¹⁸ O ⁴ .
H.....	6,21	6,04
C.....	72,48	72,48

Remarque. — Avant d'avoir obtenu l'érythrite naturelle cristallisée, j'avais prélevé une petite quantité du sirop primitif, laquelle, d'après ce qui vient d'être exposé, contenait un mélange des deux érythrites. Agitée avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'aldéhyde benzoïque, elle m'avait donné des cristaux qui purifiés fondaient à 215°-218°. Cette expérience montre que les deux érythrites étant en présence, l'acétal dibenzoïque de l'érythrite racémique se forme de préférence à celui de l'érythrite naturelle.

Cette observation concorde avec les travaux de M. Bertrand, qui a en effet isolé l'érythrite droite sous forme

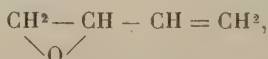
d'acétal dibenzoïque en agitant les eaux mères où s'était déposée l'érythrite naturelle, lesquelles contenaient évidemment les deux érythrites, avec de l'aldéhyde benzoïque. Le corps cristallisé qu'il obtenait était l'acétal de l'érythrite droite.

En résumé, l'obtention simultanée des deux érythrites par l'action du permanganate sur l'érythrol montre que la fixation des deux oxhydriles sur la double liaison s'est faite suivant les deux modes que la théorie permettait de prévoir.

CHAPITRE IV.

Étude de quelques dérivés bromés de l'érythrite.

Dans les Chapitres précédents j'ai indiqué la préparation de l'oxybutène



puis j'ai montré comment j'étais arrivé, à partir de ce corps, à faire la synthèse de l'érythrol et des deux érythrites. L'étude des dérivés bromés de l'érythrite, préparés à partir de l'oxybutène et de l'érythrol, fera l'objet de ce Chapitre. J'y signalerai également ceux qui ont été rencontrés au cours de ce travail.

DIBROMHYDRINES DE L'ÉRYTHRITE. — M. Griner ⁽¹⁾, en oxydant les deux dibromures d'érythrène par le permanganate, a obtenu deux dibromhydrines isomériques. L'une symétrique ou dibromo-1.4-butanediol $\frac{2,3}{0}$, dérivée du dibromure liquide, fond à 132°-135°; son isomère

(¹) GRINER, *loc. cit.*

stéréochimique, le dibromo-1.4-butanediol $\frac{3}{2}$, fond à 83°.

Le premier de ces corps avait déjà été obtenu dans l'action de l'acide bromhydrique saturé sur l'érythrite à 110° par Champion ⁽¹⁾ puis par Grimaux et Cloez ⁽²⁾.

On connaît une autre dibromhydrine : le dibromo-1.2-butanediol-3.4. Henninger ⁽³⁾ l'a obtenu en traitant l'érythrol par le brome. Il le signale comme un liquide non cristallisable. La préparation a été reprise par Grimaux et Cloez ⁽²⁾ qui, en opérant en solution chloroformique, ont obtenu cette dibromhydrine sous forme de tables hexagonales fusibles à 81°-82°.

Aucun de ces auteurs n'a signalé la coexistence des deux dibromhydrines isomériques prévues par la théorie.

En fixant du brome en solution dans le tétrachlorure de carbone sur l'érythrol que j'avais obtenu synthétiquement, je suis arrivé à un liquide visqueux qui n'a jamais cristallisé complètement.

Étendu sur une assiette poreuse, ce liquide pâteux m'a permis d'isoler un corps qui, recristallisé dans l'alcool, fond à 88°-89°,5.

Ces cristaux constituent une des deux dibromhydrines de formule



On peut penser que le liquide qui les englobait et qui n'a jamais cristallisé contenait l'autre isomère.

On remarque qu'il y a un écart de 7° entre le point de fusion que je donne et celui de Grimaux et Cloez. Faut-il attribuer cet écart à une différence de pureté entre les deux corps, les tablettes hexagonales dont parlent Grimaux et Cloez n'étant peut-être pas exemptes

⁽¹⁾ CHAMPION, *Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 114.

⁽²⁾ GRIMAUX et CLOEZ, *Comptes rendus*, t. CX, p. 462.

⁽³⁾ HENNINGER, *loc. cit.*

de l'isomère liquide? Ou bien faut-il penser que ces deux corps sont précisément les deux isomères prévus par la théorie? Je dois dire que cette deuxième hypothèse me semble peu vraisemblable.

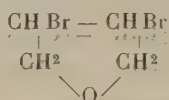
Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 229
Bromure d'argent.....	0 ^g , 346

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁸ O ² Br ² .
Brome	64, 28	64, 51 ²

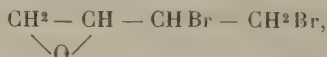
OXY-1.4-DIBROMO-2.3-BUTANE



— Ce corps résulte de l'action du brome sur l'hydrofurfurane d'Henninger. Nous l'avons étudié dans la troisième Partie. Il fond à 10°-12° et bout à 95° sous 20^{mm}.

Ce bromure serait l'anhydride d'une dibromhydrine inconnue de l'érythrite : le dibromo-2.3-butanediol-1.4.

OXY-1.2-DIBROMOBUTANE-2.4



— Ce bromure, isomère du précédent, s'obtient en fixant 1^{mol} de brome sur 1^{mol} d'oxybutène.

C'est l'anhydride du dibromo-1.2-butanediol-3.4. Il bout à 99° sous 14^{mm}, c'est-à-dire une dizaine de degrés plus haut que son isomère en γ. J'ai été conduit à faire une remarque analogue chaque fois que j'ai préparé deux oxydes isomères l'un en α, l'autre en γ.

D'après son mode de formation, le liquide obtenu doit être un mélange de deux isomères stéréochimiques, deux modes de fixation étant possibles pour le brome. Ses propriétés physiques et les analyses de ce corps ont été données dans le premier Chapitre.

TRIBROMHYDRINE DE L'ÉRYTHRITE. — Jusqu'ici on n'avait pas encore préparé de tribromhydrine de l'érythrte. J'ai pu en obtenir une à partir de l'oxydibromobutane. Ce corps, dissous dans le chloroforme, a été traité par un courant d'acide bromhydrique; la masse s'est rapidement échauffée. Pour achever la réaction, j'ai placé le liquide obtenu en tube scellé avec une solution concentrée d'acide bromhydrique, le tout étant chauffé à 100° pendant 10 heures.

Après plusieurs lavages et après rectification j'ai obtenu un liquide distillant à 148°-150° sous 14^{mm}, qui répond à la formule C⁴H⁷OBr³.

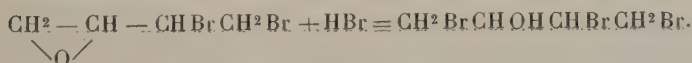
Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 201
Bromure d'argent.....	0 ^g , 3658

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	77,44	77,17

Le mode de préparation et l'analyse montrent que l'acide bromhydrique s'est fixé à la façon ordinaire : à savoir le brome sur le carbone primaire. On peut formuler la réaction



J'ai donc préparé ainsi le tribromo-1.3.4-butanol-2; il est à présumer que le liquide obtenu est un mélange de deux isomères stéréochimiques, car, ainsi que nous

l'avons remarqué, l'oxydibromobutane qui m'a servi à le préparer doit être lui-même un mélange.

TÉTRABROMHYDRINES DE L'ÉRYTHRITE. — Le tétrabromobutane-1.2.3.4 existe sous deux formes isomériques qui fondent l'une à 116°, l'autre à 38°-39°. D'après M. Griner, la forme fusible à 116° correspondrait à l'érythrite racémique, l'autre à l'érythrite naturelle.

Ces corps prennent naissance dans l'action du pentabromure de phosphore sur l'érythrite ⁽¹⁾ ou dans la combinaison de l'érythrène avec le brome ⁽²⁾.

Ciamician ⁽³⁾ donne comme point de fusion du premier isomère 118°; Grimaux et Cloez ⁽⁴⁾, 116°.

J'ai pu préparer le tétrabromobutane par des procédés très différents :

1° Ayant effectué la synthèse de l'hydrofurfurane d'Henninger, j'ai repris un caractère indiqué par Grimaux et Cloez. Comme eux, en chauffant l'érythrane dibromhydrique avec une solution saturée d'acide bromhydrique j'ai obtenu un tétrabromure fusible à 114°-115° (non corrigé).

2° Dans la première Partie j'ai montré qu'en attaquant par la potasse l'éther bromhydrique du butène-1-ol-4 j'ai obtenu un gaz dont l'action sur le brome m'a permis d'isoler de jolies aiguilles blanches fusibles à 117°-118° (non corrigé).

Cette préparation revient en somme à faire agir le brome sur l'érythrène. Mais cet érythrène de synthèse devait être très pur, car la solution chloroformique obtenue

⁽¹⁾ COLSON, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 113 et 1286.

⁽²⁾ CAVENTOU, *Bull. Soc. chim.*, t. XIX, p. 145.

⁽³⁾ CIAMICIAN et MAGNAGHI, *Ber. der deutsch. chem. Gesell.*, t. XIX, p. 569.

⁽⁴⁾ GRIMAUX et CLOEZ, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 118.

m'a donné dès la première cristallisation une tétrabromhydrine fondant très bien.

3^o J'ai pu réaliser une nouvelle synthèse du tétrabromobutane en partant de la tribromhydrine de l'érythrite précédemment décrite. J'ai placé le tribromure avec un excès de pentabromure de phosphore dans un petit ballon et j'ai chauffé le tout à 150° pendant 2 heures.

Après un lavage à l'eau pour enlever les dérivés du phosphore, j'ai extrait au chloroforme.

La solution évaporée a laissé déposer des cristaux qui, par une nouvelle cristallisation dans l'alcool chaud, m'ont donné de fines aiguilles blanches fusibles à 117°-119°.

Dosage du brome.

Matière employée.....	0 ^g , 1902
Bromure d'argent	0 ^g , 3823

Soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	85,60	85,56

Dans ces divers procédés je n'ai jamais isolé le tétrabromure de Ciamician fusible à 38°-39°. Il n'a donc dû se former qu'en très faible quantité.

Quant à son isomère les deux dernières préparations me l'ont donné beaucoup plus pur que celle indiquée par Grimaux et Cloez. Aussi je crois qu'il faut prendre comme point de fusion de l'érythrite tétrabromhydrique le nombre indiqué par Ciamician, à savoir 118°.

Remarque sur la réfraction moléculaire. — Dans la troisième et la quatrième Partie j'ai décrit quelques dérivés présentant une fonction oxyde d'éthylène, soit α , soit γ . Pour le calcul de leur réfraction moléculaire, j'ai pris toujours pour la réfraction atomique de l'oxygène celle qu'indiquait Brühl pour l'oxygène des éthers-oxydes. La bonne concordance des résultats avec ceux donnés

par la formule de Lorenz permet de conclure que la réfraction atomique de l'oxygène est la même dans la fonction oxyde d'éthylène et dans la fonction éther-oxyde.

CONCLUSIONS.

Dans le courant de ce travail j'ai étudié le butène-1-ol-4, la glycérine correspondante et leurs dérivés. La plupart de ceux-ci sont des corps nouveaux; je n'en ferai pas l'énumération, mais je résumerai parmi les principaux résultats que j'ai obtenus ceux qui me paraissent intéressants :

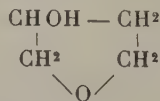
1° J'ai indiqué un nouveau mode de préparation du butène-1-ol-4; il m'a permis d'obtenir cet alcool avec un rendement notablement supérieur à ceux signalés précédemment.

2° A partir de l'éther bromhydrique de cet alcool, j'ai fait la synthèse de l'érythrène et de là celle de la tétrabromhydrine de l'érythrite.

3° J'ai étudié le mode de fixation de l'acide bromhydrique et de l'acide hypochloreux sur la liaison allylique des corps en C⁴.

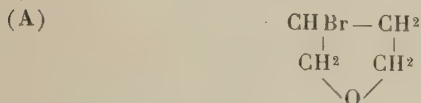
4° J'ai indiqué un nouveau mode de préparation du butanetriol et j'ai isolé un grand nombre de ses dérivés.

5° J'ai pu mettre en évidence la facilité avec laquelle on obtient des fermetures de chaînes en γ dans la série du butanetriol en isolant, dans de nombreuses réactions, le corps I que j'ai démontré répondre à la formule



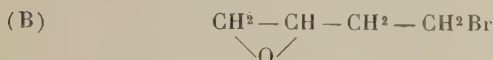
6° Les deux dibromhydrines du butanetriol m'ont donné par l'action de la potasse deux isomères intéres-

sants : celui qui correspond à la dibromhydrine β a pour formule



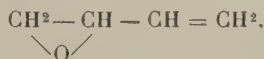
C'est par suite l'éther bromhydrique de l'oxy-1.4-butanol-2.

L'autre est l'épibromhydrine en C⁴ de formule



7° Le corps (A) traité par la potasse, m'a conduit à la synthèse de l'hydrofurfurane d'Henninger et de là à celle de la tétrabromhydrine de l'érythrite.

8° Le corps B, traité également par la potasse, m'a donné le premier oxyde d'éthylène éthylénique



9° A partir de cet oxyde d'éthylène éthylénique j'ai pu réaliser la synthèse de l'érythrol, puis celles de l'érythrite naturelle et de l'érythrite racémique.

10° J'ai préparé également quelques nouveaux dérivés bromés de l'érythrite : en particulier une tribromhydrine qui, traitée par le pentabromure de phosphore, m'a donné la tétrabromhydrine fusible à 118°.

11° Pour établir une comparaison entre les dérivés du butanetriol et ceux de la glycérine ordinaire, j'ai dû déterminer à nouveau certaines constantes physiques pour lesquelles il y avait doute. J'ai préparé dans le même but les uréthanes encore inconnues de l'alcool allylique et des dibromhydrines en C³.

12° La plupart des corps rencontrés dans ce travail sont liquides. J'en ai déterminé l'indice et la densité à

la température du laboratoire. La réfraction moléculaire, calculée d'après la formule de Lorenz, a été dans tous les cas en bon accord avec celle calculée d'après les réfractions atomiques données par Brühl.

Ce travail a été fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure. C'est à M. Lespieau que j'en dois le sujet; il n'a cessé de me prodiguer ses affectueux conseils; qu'il veuille bien croire à ma profonde reconnaissance.

Je tiens aussi à remercier particulièrement M. Haller, professeur à la Faculté des Sciences, sous la direction duquel j'ai fait mes premières recherches de laboratoire. Je ne puis oublier l'accueil bienveillant que j'ai toujours trouvé près de lui.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 février 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 février 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE.

Pouvoir réfringent moléculaire.

Vu et approuvé :

Paris, le 14 février 1911.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 14 février 1911.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
46895 Quai des Grands-Augustins, 55.
